

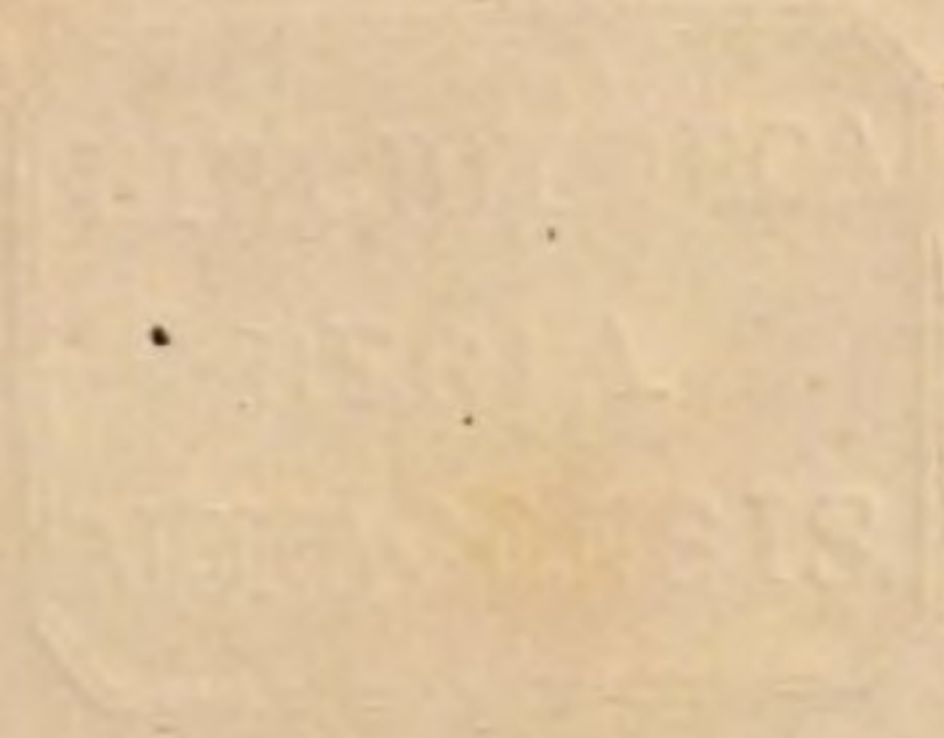
Chem.

1049

em. 104 1

galloway





ROBERT GALLOWAY'S
VORSCHULE
DER
QUALITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE
FÜR DEN ERSTEN UNTERRICHT
AUF SCHULEN UND UNIVERSITÄTEN
SOWIE INSBESONDERE ZUM PRIVATGEBRAUCHE.

DEUTSCH

MIT ZUSÄTZEN UND ANMERKUNGEN

VON

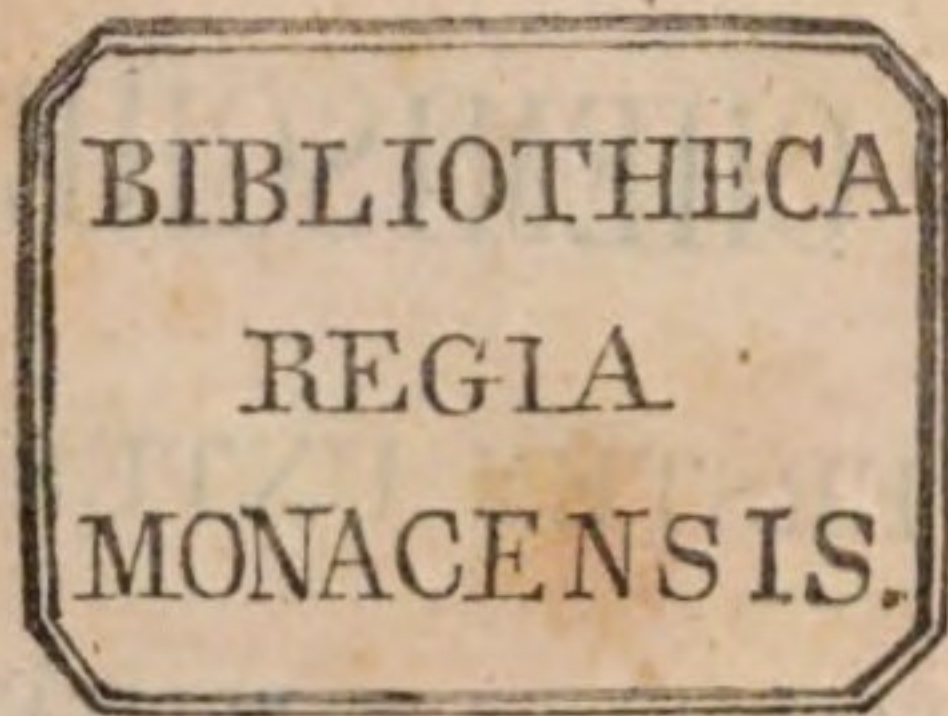
DR. TH. GERDING.

MIT IX TAFELN.

LEIPZIG 1853.

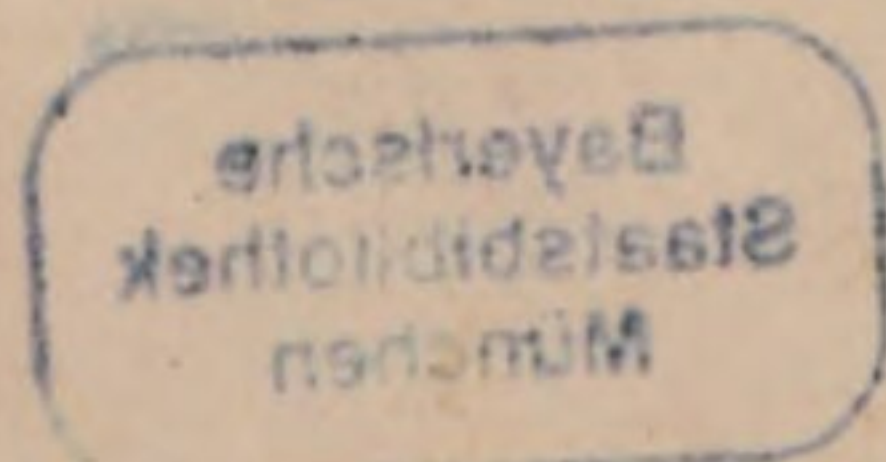
VERLAG DER RENGGER'SCHEN BUCHHANDLUNG.

167. 10.



VORWORT.

GALLOWAY'S „*Manual of qualitative Analysis*“, dessen Uebersetzung ich hier dem deutschen Publicum vorzulegen wage, ist als eine Vorschule zu grösseren analytischen Werken zu betrachten, und bietet als solche dem angehenden Analytiker in kurzen Umrissen eine fassliche Anleitung zur leichten Auffindung der gewöhnlicher vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. — Der einfache und leicht zu verfolgende Gang des Studiums der Analyse, welcher in diesem Elementar-Werke beobachtet worden, macht dasselbe, neben der kurzgefassten Charakteristik der Gruppen und den darin befindlichen, übersichtlichen Tabellen ganz geeignet, dem Anfänger sowohl im Laboratorio höherer Lehranstalten beizustehen, als auch ihm namentlich dann einen Führer und Rathgeber abzugeben, wenn er ganz auf Selbstbelehrung angewiesen ist. Möge daher dieser kleine Wegweiser auch in der Uebersetzung allen denen, welche im Begriff



stehen, sich dem Studium der analytischen Chemie zuzuwenden, nicht unwillkommen sein! —

Ausser einigen kleinen, den deutschen Verhältnissen angemessenen Veränderungen, welche ich vorgenommen habe, finden sich die von mir eingeschaltete, der vierten Gruppe angehörige Tafel VI, ferner die Entdeckung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak, sowie endlich eine Bereicherung im Verzeichniss der Apparate und Reagentien, als vom Original abweichend ebenfalls nicht besonders bezeichnet; alle übrigen von mir gemachten Zusätze und Anmerkungen sind dagegen von mir unterschrieben worden.

JENA im Januar 1853.

Der Uebersetzer.

INHALT.

Einleitung	Seite IX
Apparate und Geräthschaften . .	XI

KAPITEL I.

Operationen bei der Analyse . . .	1
1) Die Auflösung	1
2) Die Fällung	2
3) Die Filtration u. Decantation	3
4) Das Abdampfen	4
5) Die Destillation	4
6) Das Glühen	4
7) Die Sublimation	5
8) Das Schmelzen	5
9) Die Verpuffung	6
10) Das Löthrohr	6

KAPITEL II.

Die Reagentien	7
Die in flüssigem Zustande angewandten Reagentien	8
Chlorwasserstoffsäure	8
Salpetersäure	8
Salpeter-Salzsäure	8
Schwefelsäure	9
Weinsäure	9

	Seite
Essigsäure	9
Schwefelwasserstoffsäure . . .	9
Schweifige Säure	10
Chlorgas	10
Oxalsäure	10
Oxalsaures Ammoniak	10
Ammoniak	10
Chlorammonium	10
Schwefelammonium	11
Kohlensaures Ammoniak . . .	11
Arsensaures Ammoniak . . .	11
Arseniksäure	11
Schwefelsaures Kali	11
Kaliumeisencyanür	11
Ferridcyankalium	11
Chromsaures Kali	11
Aetznatron	11
Aetzkali	12
Kohlensaures Natron	12
Phosphorsaures Natron . . .	12
Essigsaures Natron	12
Chlorbarium	13
Salpetersaurer Baryt	13
Kalkwasser und Kalkhydrat .	13
Chlorcalcium	13
Schwefelsaure Kalkerde . . .	13
Schwefelsaure Talkerde . . .	13
Eisenchlorid	13

	Seite
Essigsaures Bleioxyd	13
Salpetersaures Quecksilberoxydul	13
Salpetersaures Silberoxyd	14
Salpetersaures Kobaltoxydul	14
Kieselfluorwasserstoffsäure	14
Platinchlorid	14
Quecksilberchlorid	14
Goldchlorid	14
Zinnchlorür	14
Natrium-Palladiumchlorür	14
Cyankalium	15
Schwefelcyankalium	15
Antimonsaures Kali	15
Molybdänsaures Ammoniak	15
Indigolösung	15
Stärkekleister	15
Alkohol	15
Aether	16
Destillirtes Wasser	16
Reagenspapiere	16
In trockenem Zustande angewandte Reagentien	16
Salpetersaures Ammoniak	16
Cyankalium	16
Schwefelsaures Eisenoxydul	16
Schwefelsaures Kupferoxyd	16
Kupferdrehspähne	16
Kohlensaures Natron	17
Zweifach borsaures Natron	17
Phosphorsaures Natron-Ammoniak	17

KAPITEL III.

Bemerkungen über das Studium der qualitativen Analyse	17
---	----

KAPITEL IV.

Allgemeine Eigenschaften d. Gruppen	21
Tafel I. Verhalten der Gruppen gegen die allgem. Reagentien	23

	Seite
Besondere Beobachtungen bezüglich der durch die allgemeinen Reagentien erzeugten Niederschläge und Vorsichtsmassregeln, welche bei der Prüfung der Lösungen zu beachten sind	26
Besondere Eigenschaften der Gruppen	32
Erste Gruppe	32
Ammoniak.	
Kali.	
Natron.	
Tafel II. Verhalten der Glieder erster Gruppe gegen besondere Reagentien	34
Bei der Analyse erster Gruppe zu beachtende Vorsichtsmassregeln	34
Zweite Gruppe	38
Baryt.	
Strontian.	
Kalk.	
Talkerde.	
Tafel III. Verhalten der Glieder zweiter Gruppe gegen besondere Reagentien	40
Zu beachtende Vorsichtsmassregeln	41
Besondere Bemerkungen	41
Dritte Gruppe	45
Thonerde.	
Chromoxyd.	
Eisenoxydul.	
Eisenoxyd.	
Zinkoxyd.	
Manganoxydul.	
Nickeloxydul.	
Kobaltoxydul.	

	Seite
Tafel IV. Verhalten der Glieder gegen die besonderen Reagentien	48
Zu beachtende Vorsichtsmassregeln	49
Besondere Bemerkungen	50
Eine Abtheilung der Gruppe	56
Phosphorsaure Thonerde	56
Phosphorsaures Eisenoxyd	57
Phosphorsaure Salze der alkalischen Erden	57
Oxalsaurer Kalk, Baryt u. Strontian	58
Tafel V. Methode für die Trennung dieser phosphorsauren und oxalsauren Salze	58
Bei der Analyse dieser Abtheilung zu beobachtende Regeln	58
Vierte Gruppe	60
Zinnoxidul.	
Zinnoxid.	
Antimonoxyd.	
Arsenige Säure.	
Arseniksäure.	
Goldoxyd.	
Platinoxyd.	
Tafel VI. Verhalten der Glieder vierter Gruppe gegen die besonderen Reagentien	62
Zu beobachtende Regeln	62
Besondere Bemerkungen	63
Fünfte Gruppe	71
Silberoxyd.	
Quecksilberoxydul.	
Bleioxyd.	
Quecksilberoxyd.	
Wismuthoxyd.	
Kupferoxyd.	
Cadmiumoxyd.	

	Seite
Tafel VII. Verhalten der Glieder fünfter Gruppe gegen die besonderen Reagentien	73
Zu beobachtende Regeln	74
Besondere Bemerkungen	75

KAPITEL V.

Allgemeine Eigenschaften der unorganischen Säuren	81
---	----

Tafel VIII. Verhalten der unorganischen Säuren gegen die allgemeinen Reagentien	87
---	----

Besondere Eigenschaften der unorgan. Säuren	89
Kohlensäure	89
Schwefelwasserstoffsäure	90
Chromsäure	91
Schwefelsäure	92
Borsäure	93
Phosphorsäure	95
Oxalsäure	97
Fluorwasserstoffsäure	98
Kieselsäure	99
Chlorwasserstoffsäure	101
Cyanwasserstoffsäure	101
Bromwasserstoffsäure	102
Jodwasserstoffsäure	103
Salpetersäure	106
Chlorsäure	107

Besondere Eigenschaften der organischen Säuren	108
Weinsäure	108
Essigsäure	109

KAPITEL VI.

Prüfung der Flüssigkeiten u. festen Körper	109
Vorprüfung einer Flüssigkeit	109
Vorprüfung fester Substanzen	112

	Seite		Seite
Tafel IX. Gang der Löthrohr- operationen, denen die Sub- stanzen vor dem Beginn ihrer Analyse auf nassem Wege un- terworfen werden müssen . .	112	talllegirung und frei von orga- nischen Stoffen	114
Die Abtheilungen, in welche die festen Substanzen gebracht werden	113	Die der Prüfung unterworfenene feste Substanz ist weder ein reines Metall noch eine Me- talllegirung, aber enthält or- ganische Stoffe	117
Die der Prüfung unterworfenene feste Substanz ist weder ein reines Metall noch eine Me-		Die der Prüfung unterworfenene Substanz ist ein reines Metall oder eine Metallegirung . . .	118
		Anordnung der analyt. Resul- tate mit einer Erläuterung .	120

QUALITATIVE ANALYSE.

EINLEITUNG.

Mit Hülfe der chemischen Wissenschaft hat man entdeckt, dass sämtliche materiellen Stoffe des Erdballs aus einer gewissen Anzahl einfacher Körper zusammengesetzt sind, welche, da man sie nicht in zwei oder mehrere ungleichartige Theile zerlegen konnte, Elemente genannt werden. Die Zahl dieser Elementarstoffe beläuft sich gegenwärtig auf ungefähr sechzig*), aber es ist nicht unwahrscheinlich, dass manche von ihnen in noch einfachere Körper zerlegt werden.

*) Ausser einigen fraglichen Elementen ist die jetzt angenommene Zahl der unzerlegten Grundstoffe oder Elemente 62, von denen die Mehrzahl sehr selten vorkommt. Ihre Namen und Zeichen sind folgende:

Aluminium. Al. Antimon. Sb. Arsen. As. Baryum. Ba. Beryll. Be. Blei. Pb. Boron. B. Brom. Br. Cadmium Cd. Calcium Ca. Cer. Ce. Chlor. Cl. Chrom. Cr. Didym. D. Eisen. Fe. Erbium E. Fluor. Fl. Gold. Au. Jod. J. Iridium. Ir. Kalium. K. Kobalt. Co. Kohlenstoff C. Kupfer. Cu. Lanthan. La. Lithium. Li. Magnesium. Mg. Mangan. Mn. Molybdän. Mo. Natrium. Na. Nickel. Ni. Niobium. Nb. Norium. No. Osmium. Os. Palladium. Pd. Pelopium. Pe. Phosphor. P. Platin. Pt. Quecksilber.

Die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile oder Elemente nennt man Analyse, und trennt sie in zwei verschiedene Arten, nämlich in die qualitative und quantitative. Durch die erste ermittelt man die einfachen Körper in einer Verbindung und durch die andere Art berechnet man ihre betreffenden Quantitäten, in denen sie einen zusammengesetzten Körper bilden. Das Studium der ersteren muss daher offenbar dem der letzteren vorausgehen, weil unumgänglich nothwendig ist, zu wissen was für Bestandtheile in einer Verbindung enthalten sind, bevor ein Versuch gemacht werden kann, ihre Mengen zu bestimmen.

Selten fällt der qualitativen Analyse die Zerlegung der Verbindungen in ihre entferntesten Bestandtheile anheim, dagegen sucht man aber häufiger die nächsten Bestandtheile mit andern Substanzen zu verbinden, indem man dadurch Erscheinungen hervorruft, welche sie von allen übrigen Körpern unterscheiden. So sind z. B. die nächsten Bestandtheile des schwefelsauren Kalis Schwefelsäure und Kali; die Gegenwart der ersteren wird durch Chlorbarium nachgewiesen, welches in der Lösung des schwefelsauren Kalis einen in allen Säuren unlöslichen Niederschlag hervorbringt, während das Kali nach

Hg. Rhodium. R. Ruthenium Ru. Sauerstoff. O. Schwefel S. Selen. Se. Silber. Ag. Silicium. Si. Stickstoff. N. Strontium. Sr. Tantal. Ta. Tellur. Te. Terbium. Tr. Thorium. Th. Titan. Ti. Uranium. U. Vanadium. V. Wasserstoff. H. Wismuth. Bi. Wolfram. W. Yttrium. Y. Zink. Zn. Zinn. Sn. Zirkon. Zr. D. Ueb.

Zusatz von Weinsäure durch Bildung eines weissen, krystallinischen Niederschlages mit derselben entdeckt wird.

Chlorbarium und Weinsäure sind der Typus einer Classe von Körpern, welche zur Entdeckung anderer dienen und als Probirmittel oder Reagentien bezeichnet werden, während man die durch sie hervorgerufenen Erscheinungen Reactionen nennt.

Das bei der qualitativen Analyse angewandte Verfahren ist sehr einfach und es erheischt zur Ausführung derselben nicht viele Geräthschaften und Apparate, deren kleinen wirklich erforderlichen Bedarf man in dem folgenden Verzeichniss angegeben findet und sich leicht aus den Handlungen*) chemischer Apparate verschaffen kann.

Ein Gestell mit etwa $11\frac{1}{2}$ Dutzend Probircylindern von weissem Glase,

einige kleine Abdampfschalen von Porzellan,

einige Porzellantiegel,

eine gläserne Weingeistlampe,

(eine Berzelius'sche Weingeistlampe),

eine Auswaschflasche,

einige Uhrgläser,

*) Die erwähnten erforderlichen Geräthschaften bezieht man z. B. bequem von dem Herrn Mechaniker Apel in Göttingen, dem Herrn Mechaniker Hegershoff in Leipzig, dem Herrn Hems in Dresden, dem Herrn Dreier in München, dem Herrn Ed. Gressler in Erfurt, dem Herrn W. Batka in Prag, dem Herrn Luhme & Comp. in Berlin etc.

einige Glastrichter von verschiedener Grösse,
verschiedene Glasröhren und Glasstäbchen,
eine Spritzflasche,
einige Glaskölbchen,
einige Bechergläser oder Glaszylinder mit Fuss,
Platinadraht und Platinblech,
(ein Platinatiegel oder wenigstens ein Platinalöff-
felchen),
ein kleiner Mörser nebst Pistill von Achat,
zwei eiserne Löffelchen,
einige Feilen (ein sogenannter Rattenschwanz und eine
dreieckige Feile),
ein Filtrirstativ von Holz,
ein Löthrohr von Messing,
ein Schwefelwasserstoff-Apparat,
eine Pincette und eine Tiegelzange.

ERSTES CAPITEL.

Die Operationen.

Die hauptsächlichsten Operationen, welche bei der qualitativen Analyse vorkommen, sind folgende:

1. Die Auflösung.

Viele feste Körper besitzen die Eigenschaft, wenn sie mit einem flüssigen in Berührung gebracht werden, sich mit demselben, indem sie in den flüssigen Zustand übergehen, zu vermischen. Diese Umwandlung bezeichnet man mit dem Ausdruck Auflösung und die Flüssigkeit, in welcher der feste Körper sich auflöst, wird das Auflösungsmittel genannt.

Es giebt zwei verschiedene Arten von Auflösungen, nämlich einfache und chemische. Eine einfache oder mechanische Lösung erhält man, wenn ein fester Körper sich in einer Flüssigkeit vollständig auflöst, ohne dass an beiden eine chemische Veränderung vorgeht; es wird daher nach der Entfernung der Flüssigkeit durch Verdampfen der feste Körper in seinem ursprünglichen Zustande wieder gewonnen. Gewöhnliche in Wasser gelöste Salze liefern ein Beispiel der einfachen Lösung.

In einer chemischen Lösung vereinigen sich der feste und flüssige Körper mit einander, indem sie eine ganz neue

Verbindung bilden, aus welcher keiner von beiden in seinem ursprünglichen Zustande durch alleinige mechanische Operationen wieder gewonnen werden kann. Kalk in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst giebt ein Beispiel einer chemischen Lösung.

Die Lösung wird gesättigt genannt, wenn das Auflösungsmittel nicht mehr im Stande ist noch irgend etwas vom festen Körper aufzulösen.

Die Auflösung eines festen Körpers wird immer sehr erleichtert, wenn derselbe sich in einem fein zertheilten Zustande befindet, und Anwendung von Wärme beschleunigt sie gewöhnlich.

Der Process der Auflösung wird entweder in Abdampfschalen oder in Probircylindern vorgenommen und zwar werden die letzteren gemeiniglich benutzt, wenn die Quantität des festen Körpers klein ist.

2. Die Präcipitation oder Fällung.

Fällung ist die Umwandlung einer auflösbaren oder auflöslichen Substanz in eine unlösliche feste, welche, da sie gewöhnlich specifisch schwerer ist, als die sie umgebende Flüssigkeit, niederfällt; ist sie indessen zufällig leichter, so schwimmt sie auf der Oberfläche. In beiden Fällen wird der unlösliche Körper Praecipitat oder Niederschlag, und diejenige Substanz, welche die Fällung hervorbringt, das Fällungsmittel genannt.

Die Niederschläge theilt man je nach ihrem äussern Aussehen in krystallinische, pulverförmige, flockige, käsige und gelatinöse ein. Die Benennungen getrübt und Trübung gebraucht man, wenn der Niederschlag so gering ist, dass er nur durch die geringere Klarheit der Flüssigkeit unterschieden werden kann.

Die Abscheidung der Niederschläge aus den Lösungen wird mit wenigen Ausnahmen durch Erwärmen und Schütteln

sehr begünstigt. Man führt diese Operation in Probircylindern aus, da sie wegen ihrer Durchsichtigkeit eine Beobachtung des Processes gestatten.

3. Filtration und Decantation.

Dieser Ausdrücke bedient man sich für eine Modification derselben Operation, nämlich für die mechanische Trennung der Flüssigkeiten von einem mit ihnen gemischten festen Stoffe.

Die Filtration.

Bei der Filtration wird die Trennung der Flüssigkeit von der festen Masse dadurch erreicht, dass man sie durch Filtrirpapier, von angemessener Grösse und Form in einen Trichter gelegt, gehen lässt. Die Poren des Papiers gestatten der Flüssigkeit den Durchgang, während die verhinderte feste Masse zurückbleibt.

Die Decantation.

Wenn die festen Theilchen sehr schwer sind, so kann die überstehende Flüssigkeit, ohne dass sie durch ein Filtrum läuft, durch einfaches Neigen des Gefässes, so dass die Flüssigkeit, unvermischt mit dem Niederschlag, abfliesst, oder vermittelst eines Hebers entfernt werden.

Die Trennung eines festen Körpers von einer Flüssigkeit auf diesem Wege nennt man Decantation oder das Abgiessen.

Sind die Niederschläge für eine weitere Prüfung bestimmt, so kann dem Auswaschen derselben nicht eine zu grosse Aufmerksamkeit geschenkt werden. Nachdem der Niederschlag auf das Filtrum gebracht worden ist, lässt man von Zeit zu Zeit Wasser aus der Auswaschflasche auf denselben strömen, bis er von löslichen Stoffen gänzlich befreit ist; dies erreicht man eher, wenn man heisses Wasser nimmt. Heisses Wasser kann daher in allen Fällen gebraucht werden, wenn nicht das Gegentheil ausdrücklich angegeben ist.

4. Das Abdampfen.

Diese Operation dient zu dem Zweck, um den Körper aus den Lösungen im festen Zustande zu erhalten. Durch Erhitzen entweicht die flüchtige Flüssigkeit in Gasform, während die nicht flüssige Masse zurückbleibt.

Geschieht die Verdunstung langsam, so nimmt die feste Masse, indem sie sich absetzt, häufig Krystallform an und man nennt alsdann den Vorgang Krystallisation.

Häufig findet diese Operation Anwendung, um eine Flüssigkeit concentrirter zu erhalten, indem man nur einen Theil derselben verflüchtigt.

Die zu diesem Zweck besonders verfertigten Gefässe nennt man Abdampfschalen.

5. Die Destillation.

Diese Operation besteht, wie die vorige, in der Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einer weniger flüchtigen, oder in der Trennung einer Flüssigkeit von einem festen Körper. Allein beim Abdampfen kommt die verflüchtigte Flüssigkeit nicht in Betracht, wogegen sie bei der Destillation häufig die allein erzielte Substanz ist. Ein Destillirapparat ist daher so eingerichtet, dass die verdunstete Flüssigkeit, welche man das Destillat nennt, gesammelt werden kann. Derselbe besteht aus drei Theilen: 1) aus einem Gefässe, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt wird; 2) aus einem Apparat, in welchem der Dampf sich abkühlt und verdichtet; 3) aus einem Gefässe, welches zum Aufnehmen des Destillats dient.

Zu kleinen Mengen benutzt man Glasretorten, aber bei der Destillation grosser Quantitäten vertreten gewöhnlich kupferne Destillirblasen ihre Stelle.

6. Das Glühen.

Diese Operation, wodurch die flüchtigen Stoffe von den nicht flüchtigen getrennt werden, erfordert die Anwendung

einer hohen Temperatur und muss in Schmelztiegeln ausgeführt werden.

7. Die Sublimation.

Durch die Sublimation bewirkt man nicht allein die Trennung der flüchtigen Substanz von der weniger flüchtigen, sondern man bringt auch die flüchtige Substanz durch Abkühlung in den ursprünglich festen Zustand zurück, in welchem sie ein Sublimat genannt wird.

Dieser Process ist also eine Destillation fester Körper.

8. Das Schmelzen.

Diesen Ausdruck gebraucht man für das Ueberführen eines festen Körpers in den flüssigen Zustand durch blosse Anwendung von Hitze. Er wird also für die Zersetzung fester Körper auf trockenem Wege gebraucht. Durch diese Operation wird man in den Stand gesetzt, unlösliche Substanzen in Formen zu bringen, welche eine Auflösung zulassen.

Dies wird erreicht, indem man ihre nächsten Bestandtheile mit Körpern zu vereinigen sucht, deren Verbindungen einer Auflösung fähig sind. So wird z. B. der schwefelsaure Baryt, welcher sowohl wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser als auch in Säuren der Einwirkung flüssiger Reagentien widersteht, auch auf diese Weise zersetzt. Er wird mit der drei- oder vierfachen Menge kohlensauren Natrons gemischt und die Mischung in einem Schmelztiegel einige Zeit hindurch einer hohen Temperatur ausgesetzt. Die beiden Salze erleiden nun gegenseitig, wenn sie sich in diesem Zustande befinden, eine Zersetzung, die Schwefelsäure geht an das Natron, während die Kohlensäure sich mit dem Baryt verbindet. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst sich das schwefelsaure Natron darin auf und der kohlensaure Baryt bleibt als unlöslich zurück. Diese Verbindung kann dann nach gutem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure oder Sal-

petersäure gelöst werden. Die Zersetzung der Verbindungen auf trockenem Wege erfordert in den meisten Fällen eine höhere Temperatur als die, welche eine kleine Spirituslampe liefert. Wenn also nur wenig Hitze erzielt werden kann, so ist es besser ein Gemisch aus gleichen Theilen kohlen-saurem Natron und kohlen-saurem Kali, anstatt des ersteren Salzes allein, zu nehmen.

9. Die Verpuffung.

Diese Benennung wird allen Zersetzungen beigelegt, welche von einem Geräusch begleitet sind. Sie umfasst auch die Oxydation einer Substanz durch ein Reagens auf trockenem Wege, wegen der kleinen Explosionen, welche häufig diese Art von Oxydation begleiten.

10. Das Löthrohr.

Das Mund-Löthrohr ist ein kleines Instrument, welches man benutzt, um einen feinen, anhaltenden Luftstrom in die Flamme einer Wachskerze oder Oellampe zu führen. Durch die so hervorgerufene Flamme können zwei entgegengesetzte chemische Operationen ausgeführt werden, nämlich die Oxydation und Reduction. Man unterscheidet daher die Flamme je nach diesen Eigenschaften als äussere oder oxydirende und innere oder reducirende. In der Oxydationsflamme befindet sich der entzündliche Dampf in einem Zustande vollkommener Verbrennung, da er mit einem Ueberschuss von atmosphärischer Luft versorgt und gemischt wird. Durch die hohe Temperatur, welche aus der vollkommenen Verbrennung des entzündlichen Dampfes und ebenfalls aus dem Ueberschuss an Sauerstoff entsteht, sind sämtliche erforderliche Bedingungen vorhanden, um die Substanzen mit einer Affinität zu diesem Elemente zu begaben und um mit demselben eine Verbindung einzugehen. In der Reductions- oder Desoxydationsflamme ist der entzündbare

Dampf in einem unvollkommenen Zustande der Verbrennung, durch einen Mangel an atmosphärischer Luft veranlasst. Daher wird jedes in diesen Theil der Flamme gebrachte Metall-oxyd seines Sauerstoffes durch den entzündbaren Dampf beraubt, welchen jenes Element zu seiner Verbrennung nöthig hat. Dieser Theil der Flamme ist am leuchtendsten; die äussere Flamme hingegen liefert wenig Licht, aber eine bedeutende Menge Hitze.

ZWEITES CAPITEL.

Die Reagentien.

Die Reagentien zerfallen in zwei Classen, in allgemeine und besondere. Die allgemeinen Reagentien dienen dazu, um die Stoffe in Familien oder Gruppen zu trennen und die besonderen Reagentien dazu, um die einzelnen Glieder einer Gruppe zu entdecken. Ein besonderes Reagens wird charakteristisch genannt, wenn es eine so entscheidende Reaction hervorbringt, dass sie keinen Fehlschluss zulässt.

Die Reagentien müssen in den meisten Fällen chemisch rein sein; es wird daher ein Verzeichniss der Verunreinigungen gegeben, welche gewöhnlich vorkommen; die Methoden ihrer Entdeckung sind jedoch hier nicht angegeben, da sie aus der Gesammtheit des Werkes entlehnt werden können und die Auswahl derselben eine gute analytische Uebung für den Schüler geben wird. Die Methoden, Reagentien zu bereiten, sind ausser einigen einfachen Fällen nicht mitgetheilt worden. Die flüssigen Reagentien werden gewöhnlich, mit einer Quantität Wasser verdünnt, angewandt; ist nicht das Gegentheil angegeben, so muss in allen Fällen ein verdünntes Reagens benutzt werden.

Uebersicht der in flüssigem Zustande angewandten Reagentien.

1) Chlorwasserstoffsäure. ClH . (*Acidum muriaticum*) hinterlässt beim Verdampfen keinen Rückstand, wenn sie vollkommen rein ist. Die Substanzen, durch die sie gewöhnlich verunreinigt ist, sind Eisen, Arsenik und Schwefelsäure.

Man verdünne einen Theil concentrirter Säure mit vier Theilen Wasser.

2) Salpetersäure (NO_5 , HO) hinterlässt keinen Rückstand, wenn sie frei von nicht flüchtiger Masse ist. Die Unreinigkeiten, welche man in ihr findet, sind Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. — Verdünne einen Theil der concentrirten Säure mit fünf Theilen Wasser.

3) Salpeter-Salzsäure (*Aqua regia*, Königswasser) wird dargestellt, indem man vier Theile concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit einem Theile concentrirter Salpetersäure mischt.

Dieses Reagens wird im unverdünnten Zustande angewendet.

Zusatz. — Der Gehalt des Königswassers an Chlor führte zu der Annahme, dass beim Vermischen der Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure durch den Wasserstoff der ersteren mit einem Aeq. der letzteren Wasser gebildet werde, und dadurch freies Chlor, so wie Untersalpetersäure entstehe. Hiernach geben also: HCl und $\text{NO}_5 = \text{Cl}$ und NO_4 und HO . Nach Gay-Lussac entstehen beim Zusammentreffen der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in der Regel zwei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindungen, die Chloruntersalpetersäure (NO_2Cl_2) und chlorsalpetrige Säure (NO_2Cl), sodann freies Chlor und Wasser. Die Verbindung NO_2Cl soll sich jedoch erst nach längerem Erhitzen bilden. —

Die Anwendung des Königswassers bei analytischen Operationen ist durch den Gehalt an freiem Chlor begründet, indem dieses wegen seiner grossen Affinität zu den Metallen mit diesen manche lösliche Verbindungen bildet, wesshalb

das Königswasser als eines der stärksten Lösungsmittel für Metalle vorzugsweise für Platin und Gold angesehen werden darf.

D. Ueb.

4) Schwefelsäure (Vitriolöl) enthält häufig (SO_3HO) sowohl Arsenik als auch Blei und nicht selten salpetrige Säure. Das Blei setzt sich in grosser Menge ab, wenn die Säure verdünnt wird, da schwefelsaures Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure weniger löslich ist, als in concentrirter. — Die verdünnte Säure wird aus vier Theilen Wasser und einem Theile concentrirter Säure bereitet.

5) Weinsteinsäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$) ist gewöhnlich für analytische Zwecke rein genug. Da sie in Lösung eine Zersetzung erleidet, so muss zur Zeit nur eine kleine Quantität angefertigt werden. Zu dem Gebrauch löse einen Theil Säure, dem Gewichte nach, in zwei Theilen Wasser dem Masse nach, auf.

6) Essigsäure ($\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 = \text{HO}, - \bar{\text{A}}$) muss, wenn sie in der Analyse Anwendung findet, von nicht flüchtigen Stoffen und von Schwefelsäure frei sein.

Verdünne einen Theil Säure mit vier Theilen Wasser.

7) Schwefelwasserstoffsäure (Schwefelwasserstoffgas. HS.) wird erhalten, wenn man dem Schwefeleisen in einem geeigneten Apparate verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt. Das Schwefelwasserstoffgas wird in seinem gasförmigen Zustande frei und kann durch eine der Prüfung unterworfenen Lösung hindurch geleitet werden; oder eine Lösung des Gases kann vermittelst Hineinleiten in reines Wasser erhalten werden. Da diese Lösung sich durch Berührung mit der atmosphärischen Luft sehr bald zersetzt, so muss man sie sehr oft frisch bereiten und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahren.

Das Schwefeleisen, aus welchem die Schwefelwasserstoffsäure erhalten wird, bereitet man aus einer Mischung von dreissig Theilen Eisenfeile und ein und zwanzig Theilen Schwefelblüthe, indem man dieselbe zur Zeit in kleinen Por-

tionen in einen rothglühenden Schmelztiegel einträgt und nach einem jedesmaligen Zusatz den Deckel wieder auflegt.

Sobald das Ganze zugesetzt worden ist, muss eine kurze Zeit hindurch das Glühen fortgesetzt werden, bis der Ueberschuss an Schwefel verschwunden ist.

8) Schweflige Säure (SO_2) wird durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer oder Holzkohle dargestellt. Zu diesem Zwecke werden kleine Stücken Holzkohle in das Sechs- bis Achtfache ihres Gewichtes Schwefelsäure eingetragen und einer mässigen Hitze ausgesetzt. Das entwickelte Gas muss so lange in kaltes Wasser geleitet werden, bis es nicht mehr von demselben absorbirt wird. Wegen der grossen Neigung dieses Gases, mehr Sauerstoff zu absorbiren und in Schwefelsäure verwandelt zu werden, muss es in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

9) Chlorgas wird bereitet, indem man einen Theil Manganhypoxyd mit vier Theilen Chlorwasserstoffsäure in eine Flasche bringt; die Entwicklung des Chlorgases wird durch eine gelinde Hitze befördert. Eine Lösung des Gases wird erhalten, wenn man dasselbe in kaltes Wasser hineinleitet. Das Chlorwasser muss in wohl verschlossenen Flaschen und vor dem Einfluss des Lichtes geschützt, aufbewahrt werden.

10) Oxalsäure ($\text{HO}, \text{C}_2\text{O}_3$). Löse einen Theil der Säure dem Gewichte nach in zwanzig Theilen Wasser, dem Masse nach, auf.

11) Oxalsaures Ammoniak muss frei von Schwefelsäure sein. Löse einen Theil des Salzes dem Gewichte nach, in 20 Theilen Wasser dem Masse nach, auf.

12) Ammoniak muss von nicht flüchtigen Stoffen frei, und ebenfalls von Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure frei sein.

Verdünne einen Theil des Aetzammoniaks mit vier Theilen Wasser.

13) Chlorammonium (NH_4Cl) ist häufig mit Eisen verunreinigt, von welchem es gänzlich befreit werden muss.

Löse einen Theil des Salzes dem Gewichte nach, in zehn Theilen Wasser dem Masse nach, auf.

14) Schwefelammonium (NH_4S , HS .) Ammoniumsulfhydrat) wird bereitet, indem man so lange Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit hineinleitet, bis diese in einer Talkerde-Lösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt.

Verdünne einen Theil mit drei Theilen Wasser.

15) Kohlensaures Ammoniak (NH_4O , CO_2) muss von nicht flüchtigen Bestandtheilen und ebenfalls von Schwefelsäure frei sein.

Löse einen Theil dem Gewichte nach, in vier Theilen Wasser dem Masse nach, auf, und setze ein Mass Ammoniak hinzu.

16) Arsensaures Ammoniak (NH_4 , AsO_5) erhält man durch Neutralisation der Arseniksäure mit kohlensaurem Ammoniak und Verdampfen zur Trockene.

Löse einen Theil des Salzes dem Gewichte nach, in zehn Theilen Wasser dem Masse nach, auf.

17) Arseniksäure (AsO_5) erhält man, indem man arsenige Säure in Salpetersäure, gemischt mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure, auflöst, die Lösung zur Trockene verdampft und unter schwacher Rothglühhitze etwas glüht, bis sämtliche Salpetersäure entfernt ist.

18) Schwefelsaures Kali. (KO , SO_3 .) Löse dem Gewichte nach einen Theil dieses Salzes in 24 Theilen Wasser, dem Masse nach, auf.

19) Kaliumeisencyanür ($\text{C}_6\text{N}_3\text{Fe}$, $2\text{K} = \text{Cfy.}$, 2K) (gelbes Kali borussicum). Löse einen Theil in 12 Theilen Wasser auf.

20) Kaliumeisencyanid ($\text{C}_{12}\text{N}_6\text{F}_2$, $3\text{K} = \text{Cfdy}$, 3K) (rothes Kali borussicum). Löse einen Theil des Salzes in 12 Theilen Wasser auf.

21) Chromsaures Kali (KO , CrO_3) muss frei von Schwefelsäure sein. Man löse einen Theil in acht Theilen Wasser auf.

22 a) Aetznatron (NaO) wird bereitet, indem man dem

Gewichte nach einen Theil kohlensaures Natron in zwölf Theilen Wasser auflöst und die Lösung in einer blanken Pfanne ins Kochen bringt. — Zu der siedenden Flüssigkeit setzt man Kalkhydrat in kleinen Portionen hinzu, und zwar so lange, bis in einer Probe der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure kein Aufbrausen mehr verursacht. Ist dieser Punkt erreicht, so nimmt man die Pfanne vom Feuer hinweg und lässt den Niederschlag sich absetzen. Die überstehende Flüssigkeit muss alsdann mittelst eines Hebers abgezogen oder durch gebleichte Leinwand filtrirt werden, und das Filtrat muss man über einem schnellen Feuer bis zur Hälfte der ursprünglichen Masse rasch abdampfen.

Bei der Uebersättigung der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure darf kein oder nur ein geringes Aufbrausen stattfinden. Die Lösung oder Natronlauge muss in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

22 b) Aetzkali (KO). Ein, bis auf einen geringen Gehalt von Thonerde, reines Kalihydrat erhält man, wenn man käufliches Aetzkali in Stängelchen in einem verschlossenen Glase mit Weingeist digerirt und schüttelt, klar absetzen lässt und die filtrirte Flüssigkeit, unter Zusatz von wenig Wasser, in einer Silberschale verdampft. Ist dieses geschehen, so lässt man die Schale erkalten, nimmt das Aetzkali heraus und zerstösst es in einem heissen Mörser in kleine Stückchen, welche in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden müssen. Für den Gebrauch wird ein Theil davon in Wasser aufgelöst.

23) Kohlensaures Natron (Na O, C O_2) darf weder Schwefelsäure noch Chlorwasserstoffsäure enthalten.

Löse einen Theil des Salzes in zehn Theilen Wasser auf.

24) Phosphorsaures Natron (2Na O, H, P O_5) darf mit Ammoniak keinen Niederschlag bilden.

Löse einen Theil in zehn Theilen Wasser auf.

25) Essigsaures Natron ($\text{Na O, C}_4\text{H}_3\text{O}_3 = \text{Na O, } \bar{\text{A}}$) wird gewonnen, wenn man Essigsäure einer Lösung von

kohlensaurem Natron so lange hinzufügt, bis alles Aufbrausen aufhört. Diese Lösung muss frei von Schwefelsäure sein.

Verdünne einen Theil der concentrirten Lösung mit vier Theilen Wasser.

26) Chlorbarium (BaCl). Löse einen Theil des Salzes in zehn Theilen Wasser auf.

27) Salpetersaurer Baryt (BaO, NO_5). Löse einen Theil dieses Salzes in zehn Theilen Wasser auf.

28) Kalkwasser wird durch Digeriren frisch bereiteten Kalkhydrates mit kaltem destillirten Wasser und durch öfteres Umrühren der Mischung gewonnen; den ungelösten Theil Kalk lasse man absetzen, giesse alsdann ab und bewahre die klare Flüssigkeit in gut verschlossenen Gefässen auf. — Kalkhydrat muss ebenfalls vorrätzig gehalten werden.

29) Chlorcalcium (CaCl) wird durch Auflösen von reinem kohlensauren Kalk in verdünnter Chlorwasserstoffsäure dargestellt, und die so erhaltene Lösung muss auf Reagenspapier neutral reagiren.

Verdünne einen Theil der concentrirten Lösung mit fünf Theilen Wasser.

30) Schwefelsaure Kalkerde (CaO, SO_3) (Gyps). Löse so viel von dem Salze auf, wie das Wasser aufnehmen will.

31) Schwefelsaure Talkerde (MgO, SO_3). (Epsomer Salz.) Löse einen Theil in acht Theilen Wasser auf.

32) Eisenchlorid (Fe_2Cl_3) (Sesquichlorid) wird durch Auflösung frisch bereiteten Eisenoxyds in Chlorwasserstoffsäure erhalten. Es darf durchaus keine freie Säure enthalten.

33) Essigsaures Bleioxyd ($\text{PbO}, \bar{\text{A}}$). Löse einen Theil des Salzes in zehn Theilen Wasser, dem Masse nach, auf.

34) Salpetersaures Quecksilberoxydul ($\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_5$) bereitet man sich, indem man in einer kleinen Flasche neun Theile Salpetersäure in Verbindung mit zehn Theilen Quecksilber so lange erhitzt, bis das Freiwerden salpetrigsaurer Dämpfe aufhört. Die Lösung wird dann einige Zeit

hindurch mit der ungelösten Portion Quecksilber gekocht, indem man Sorge trägt, das durch Verdampfen verlorene Wasser wieder zu ersetzen. Die Krystalle, welche sich aus der erkaltenden Flüssigkeit abscheiden, werden in 20 Theilen kalten Wassers, ein wenig mit Salpetersäure angesäuert, aufgelöst. Die Flüssigkeit wird dann, wenn es nöthig ist, filtrirt und das Filtrat in einer Glasflasche, deren Boden mit Quecksilber bedeckt ist, aufbewahrt.

35) Salpetersaures Silberoxyd (AgO, NO_5). Löse, dem Gewichte nach, einen Theil des Salzes in 20 Theilen Wasser auf.

36) Salpetersaures Kobaltoxydul (CoO, NO_5). Löse einen Theil in zehn Theilen Wasser auf.

37) Kieselfluorwasserstoffsäure ($\text{SiFl}_2, \text{FlH}$) dient nur zur Erkennung des Baryts.

38) Platinchlorid (Pl Cl_2). Gereinigte Platinspäne werden mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure längere Zeit unter wiederholtem Zusatz von ein wenig Salpetersäure, erwärmt, bis alles Platin gelöst ist. Die Lösung muss alsdann unter Zusatz von Salzsäure in einem Wasserbade verdampft und der Rückstand zum Gebrauch in 10 Theilen Wasser gelöst werden. — Dieses Reagens findet zum Nachweis von Ammoniak und namentlich zur Entdeckung von Kali, wofür es ausserordentlich empfindlich ist, Anwendung.

39) Quecksilberchlorid (HgCl). Löse von dem käuflichen Präparat einen Theil in 16 Theilen Wasser.

40) Goldchlorid (Au Cl_3) findet zur Erkennung des Zinnoxyduls Anwendung.

41) Zinnchlorür (Sn Cl) dient zur Entdeckung des Goldes.

42) Natrium-Palladiumchlorür. Fünf Theile Palladium werden in Königswasser aufgelöst und mit sechs Theilen reinem Chlornatrium versetzt; die Lösung wird im Wasserbade zur Trockene verdampft und für den Gebrauch ein

Theil des zurückbleibenden Doppelsalzes in 12 Theilen Wasser aufgelöst. — Dieses Reagens dient zur Abscheidung des Jods.

43) Cyankalium (KCy). Löse einen Theil in vier Theilen Wasser.

44) Schwefelcyankalium (CyS_2, K). Löse einen Theil in 10 Theilen Wasser.

Ist ein sehr empfindliches Reagens für Eisenoxyd.

45) Antimonsaures Kali (KO, SbO_5). Digerire einen Theil mit 20 Theilen Wasser.

Dient zur Entdeckung des Natrons.

46) Molybdänsaures Ammoniak. Um dieses für sehr geringe Spuren von Phosphorsäure empfindliche Reagens zu bereiten, röste man reinen Molybdänglanz in einem schief liegenden Platintiegel über der Weingeistlampe, und digerire die dadurch erhaltene Molybdänsäure mit Ammoniak.

Die filtrirte Flüssigkeit kann alsdann als Reagens gebraucht werden.

47) Indigolösung. Zur Bereitung derselben erwärme man einen Theil gepulverten Indigos mit sieben Theilen rauchender Schwefelsäure.

Diese Lösung wird für den Gebrauch mit so viel Wasser verdünnt, dass dieselbe hellblau erscheint. — Dient zur Entdeckung der Salpetersäure und auch zu der der Chlorsäure und des freien Chlors.

48) Stärkekleister. Gewöhnliche Stärke werde mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrieben.

49) Destillirtes Wasser muss zu allen Auflösungen und analytischen Operationen genommen werden. Es darf beim Verdampfen desselben kein Rückstand zurückbleiben, und es dürfen in ihm Chlorbarium, salpetersaures Silberoxyd, oxalsaures Ammoniak oder Kalkwasser weder einen Niederschlag noch eine Trübung hervorbringen.

50) Alkohol. Bei analytischen Operationen hat man einen etwa 80pc. und einen absoluten Alkohol nöthig.

Der Alkohol findet zur Trennung mancher Körper Anwendung.

51) Aether spielt bei der Analyse unorganischer Verbindungen eine sehr untergeordnete Rolle, und wird fast nur allein zur Abscheidung des Broms benutzt.

52) Reagenspapiere. Blaues Lackmuspapier dient dazu, um die Gegenwart freier Säuren in Flüssigkeiten zu entdecken, da dieselben die blaue Farbe in eine rothe verwandeln. Geröthetes Lackmuspapier weist die Gegenwart freier Alkalien und die alkalische Reaction der Erden und Salze nach, indem sie die rothe Farbe in die blaue umändert.

Curcūmapapier bezweckt ebenso wie das geröthete Lackmuspapier die Entdeckung freier Alkalien, indem die gelbe Farbe in die braune übergeht*).

Verzeichniss der in trockenem Zustande angewandten Reagentien.

1) Salpetersaures Ammoniak ($\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5$) wird durch Neutralisation der Salpetersäure mit kohlen saurem Ammoniak gewonnen. Die Lösung verdunstet man, bis Krystalle sich abzusetzen beginnen, und lässt sie dann erkalten. Die Krystalle werden gesammelt und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

2) Cyankalium (K Cy) muss von milchweisser Farbe und vollkommen frei von einer Beimischung von Eisen sein.

3) Schwefelsaures Eisenoxydul ($\text{Fe O}, \text{SO}_3$) dient hauptsächlich zur Entdeckung von Salpetersäure.

4) Kupferdrehspäne werden ebenfalls zur Nachweisung von Salpetersäure benutzt.

5) Schwefelsaures Kupferoxyd ($\text{C O}, \text{S O}_3$) wird namentlich zur Fällung der Jodwasserstoffsäure als Kupferjodür benutzt.

*) Anmerkung. Es wurde für zweckmässig erachtet, hier eine kleine Reihe von Reagentien einzuschalten, welche in dem Verzeichnisse des Originals nicht aufgeführt waren.

6) Kohlensaures Natron (Na O, C O_2) darf durchaus keine Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure enthalten.

7) Borsaures Natron (Borax) (Na O, 2 B O_3) wird bei Löthrohrversuchen gebraucht. . .

8) Phosphorsaures Natron-Ammoniak ($\text{P O}_5, \text{Na O, N H}_4 \text{O, H O, Sal microcosmicum}$) wird ebenfalls bei Löthrohrproben angewendet.

DRITTES CAPITEL.

Bemerkungen über das Studium der qualitativen Analyse.

1) In diesem Capitel wird beabsichtigt, dem Schüler eine allgemeine Uebersicht über die Analyse und die bei dem Studium angewandten Methoden, verbunden mit einigen Bemerkungen von gemischtem und einleitendem Charakter, zu geben.

2) Es ist bereits angeführt worden, dass man bei der chemischen Analyse die Verbindungen entweder direct in ihre einfachen Grundstoffe, oder sie in ihre nächsten Bestandtheile zerlegt, um diese zur Vereinigung mit andern Substanzen zu veranlassen, mit denen sie neue Verbindungen bilden, deren Eigenschaften und Aussehen uns vorher bekannt ist. Mit Hülfe der chemischen Analyse verwandeln wir also uns anfänglich unbekannte Substanzen in bekannte Formen, welche eine richtige Deutung zulassen. Zuerst muss man daher die Art, chemische Fragen zu thun, studiren und die Anordnung kennen zu lernen suchen, in welcher sie geschehen müssen, so wie sich die Sprache aneignen, in welcher sie zu beantworten sind.

3) Der Schüler erhält diese vorbereitende Kenntniss durch die Ausführung der verschiedenen Versuche, welche in den

Special-Tabellen bezeichnet sind, indem er sich genau die Reactionen merkt, welche die Reagentien mit jedem einzelnen Gliede liefern, und auch Figuren, welche die hervorgerufenen Zersetzungen erklären, zu entwerfen sucht.

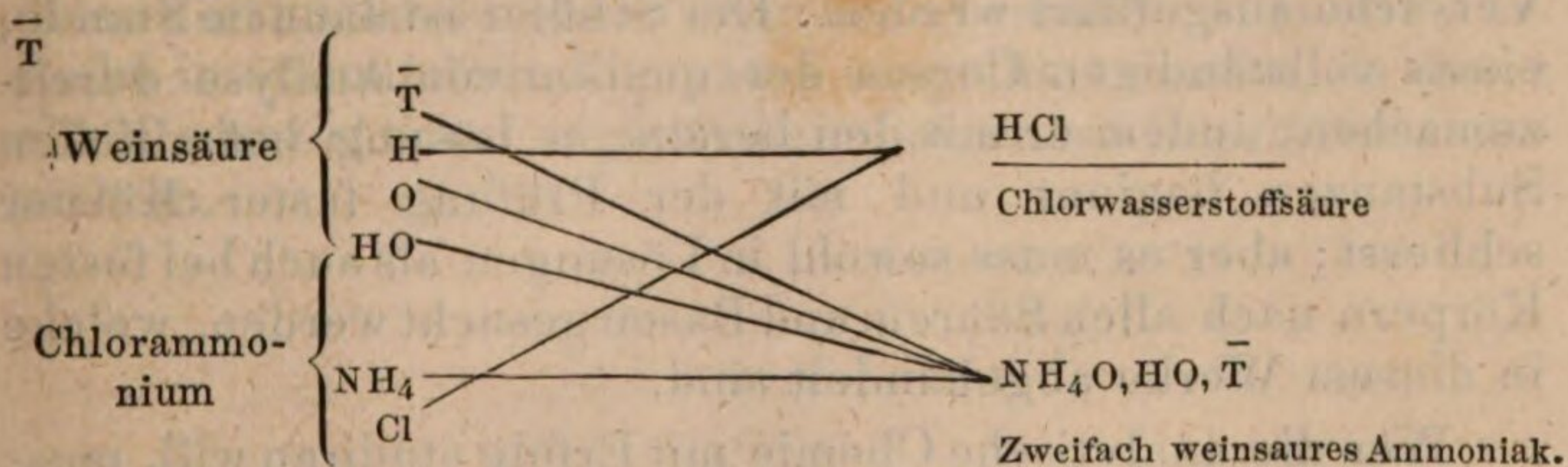
4) Diese Bemerkungen mögen durch ein Beispiel erläutert werden. Die erste Gruppe und also diejenige, welche die Aufmerksamkeit des Schülers zuerst in Anspruch nimmt, besteht aus drei Gliedern, nämlich Kali, Natron und Ammoniak. In dem ersten Paragraphen unter dem Titel Ammoniak ist angegeben worden, dass dieser Stoff und seine Salze flüchtig sind, d. h. sie können durch Erhitzen in Dampf verwandelt werden. In dem zweiten Paragraphen ist bemerkt, dass sämtliche Ammoniaksalze nach dem Zusatz einer stärkeren Basis Ammoniakgas entwickeln. In dem dritten, dass Weinsäure in neutralen und alkalischen Ammoniak-Lösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag von zweifach-weinsaurem Ammoniak hervorbringt. Er muss also diese Versuche ausführen und bewahrheiten, die Bedingungen, welche die Reactionen unterstützen, sich merken und ebenso diejenigen, welche ihrer Darstellung vorausgehen.

5) Zweifach-weinsaures Ammoniak, von welchem soeben gesprochen wurde, mag als Beispiel dienen. Es wird in der Tabelle erwähnt, dass dieser Niederschlag sowohl in neutralen als auch alkalischen Lösungen erzeugt wird, aber auch, dass freie Alkalien und freie Mineralsäuren ihn auflösen. Hieraus folgt, dass, obgleich Weinsäure in alkalischen Lösungen einen Niederschlag hervorbringt, dieses jedoch nur geschieht, wenn sie im Ueberschuss hinzugefügt wird, weil freie Alkalien den Niederschlag auflösen, sie müssen also, wenn gegenwärtig, seine Bildung verhindern. Es ist daher augenscheinlich, dass Weinsäure das Ammoniak bei der Gegenwart freier Mineralsäuren aus eben demselben Grunde nicht nachweisen kann.

6) Die Bedingungen, welche die Fällung unterstützen, begünstigen oder verhindern, zusammen mit dem Aussehen

der Niederschläge müssen von dem Schüler sorgfältig im Gedächtniss behalten werden. Dies wird am besten erreicht, wenn sie zur Zeit, wo die Versuche gemacht werden, in ein Notizbuch eingetragen werden, und dazu die Figur der Zersetzungen, welche die verschiedenen Substanzen beim Zusatz von Reagentien erfahren.

7) Um das zu erläutern, was wir bezüglich der Zersetzungen mitzutheilen wünschen, wählen wir das Chlorammonium und zeigen durch eine Figur die Umänderung, welche dieses Salz erleidet, wenn Weinsäure zugesetzt wird, also:



8) Hat der Schüler die sämtlichen Versuche unter Ammoniak, Kali, Natron ausgeführt, so muss er eine Methode für die Entdeckung dieser drei Substanzen finden, wenn sie zusammen vorkommen, und sie dann mit der einen im Text gegebenen vergleichen.

Durch Befolgung dieses Plans wird eine ausgedehntere und genauere Kenntniss erlangt werden, als wenn man die in dem Werke angegebene Methode sogleich zu Rathe zieht. Es werden ihm alsdann mehrere Lösungen gegeben, von denen er eine jede auf die Glieder dieser Gruppe prüfen muss. Wenn er diese praktischen Uebungen genau ausführen kann, so darf er zur zweiten Gruppe übergehen, indem er die in jener Tabelle gegebenen Versuche auf dieselbe Weise prüft. Er muss die Methode zur Trennung der Glieder dieser Gruppe, von jeder andern, aus ihnen ableiten und seine erlangte Kenntniss

wieder durch praktische Uebungen prüfen. Wenn er den Weg, sie von einer andern zu trennen, völlig begreift, wird er mit Hülfe der allgemeinen Tabelle die Methode finden, welche zur Trennung dieser Gruppe von der ersten angewandt werden muss. Er muss dann verschiedene Lösungen prüfen, welche sämtliche Glieder der ersten beiden Gruppen enthalten können. Wenn er alle die basischen Gruppen in der beschriebenen Weise beendigt hat, so muss er streng genommen etwa zwanzig verschiedene Lösungen analysiren und nach allen angegebenen Basen suchen; alsdann aber müssen die unter den verschiedenen Säuren angegebenen Versuche ausgeführt werden. Der Schüler ist dann im Stande, einen vollständigen Coursus der qualitativen Analyse durchzumachen, indem er mit den bereits in Lösung befindlichen Substanzen beginnt und mit der Prüfung fester Körper schliesst; aber es muss sowohl in Lösungen als auch bei festen Körpern nach allen Säuren und Basen gesucht werden, welche in diesem Werke abgehandelt sind.

Wer die analytische Chemie mit Erfolg studiren will, muss seinen Entschluss durch unermüdeten Fleiss, gute Ordnung und Sauberkeit unterstützen. Im Anfange hat er sich, auf der einen Seite, vor einem zu reichlichen, und, auf der andern Seite, gegen einen zu spärlichen Zusatz*) der Reagentien in Acht zu nehmen, da gegen beides Einwendungen gemacht werden können. Er muss sehr eigen sein

*) Unvollkommener Niederschlag rührt von einem zu spärlichen Zusatz des Reagens her: da dieser Fehler häufig begangen wird, so ist es nöthig, die Art seiner Berichtigung zu zeigen, welche einfach darin besteht, dass man ein wenig mehr vom Reagens, durch welches der Niederschlag bezweckt worden war, zu dem Filtrat hinzusetzt. Erzeugt dieses keinen weiteren Niederschlag, so ist die Substanz völlig gefällt gewesen. Sollte noch ein Niederschlag hervorgebracht werden, so muss er durch Filtration entfernt werden, bevor man eine andere Substanz niederschlagen versucht.

im gehörigen Mischen des Reagens mit der Lösung, zu welcher er es hinzugesetzt hat, und sich nicht allein mit dem Zusatze begnügen (wie es gewöhnlich bei Anfängern der Fall ist), sondern versuchen, die beiden Flüssigkeiten mit einander zu vermischen. Er hat sorgsam zwischen den Ausdrücken Niederschlag und Filtrat zu unterscheiden, und sehr genau in der völligen Befreiung der zu weiterer Prüfung bestimmten Niederschläge von der sämtlichen durch Auswaschen löslichen Materie, zu sein. Das Auswaschwasser darf nicht mit dem Filtrat gesammelt werden, wenn dieses letztere für weitere Prüfung bestimmt ist. Indessen werden doch alle diese Vorsichtsmassregeln vergebens beachtet, wenn die Versuche in schmutzigen Apparaten ausgeführt werden, da dieses allein ausreicht, um sämtliche genügenden Resultate zu vernichten.

VIERTES CAPITEL.

Allgemeine Eigenschaften der Gruppen.

Die Basen werden in folgende Gruppen eingetheilt:

Gruppe I.

Ammoniak.
Kalium.
Natron.

Gruppe II.

Baryt.
Strontian.
Kalk.
Talkerde.

Gruppe III.

Thonerde.
Chromoxyd.
Eisenoxydul.
Eisenoxyd.
Zinkoxyd.
Manganoxydul.
Nickeloxydul.
Kobaltoxydul.

Gruppe IV.

Arsenige Säure.
Arseniksäure.
Antimonoxyd.
Zinnoxydul.
Zinnoxyd.
Goldoxyd.
Platinoxyd.

Gruppe V.

Silberoxyd.
Quecksilberoxydul.
Bleioxyd.
Quecksilberoxyd.
Wismuthoxyd.
Cadmiumoxyd.
Kupferoxyd.

Tafel I.

Verhalten der ersten Gruppe gegen die allgemeinen Reagentien.

- | | | | | | | |
|---|---|--|---|---|---|---------------|
| 1) Chlorwasserstoffsäure
2) Schwefelwasserstoffsäure
3) Schwefelalkalien
4) Kohlensaure Alkalien
5) Arseniksaure Alkalien | } | fallen die Glieder dieser Gruppe nicht, da | { | ihre Chlorverbindungen
„ Schwefelverbindungen
„ kohlensauren Salze
„ arseniksauren Salze | } | löslich sind. |
|---|---|--|---|---|---|---------------|

Verhalten der zweiten Gruppe gegen die allgemeinen Reagentien.

- | | | | | | | |
|--|---|--|---|--|---|---------------|
| 1) Chlorwasserstoffsäure
2) Schwefelwasserstoffsäure
3) Schwefelalkalien | } | fallen die Glieder dieser Gruppe nicht, da | { | ihre Chlorverbindungen
„ Schwefelverbindungen | } | löslich sind. |
|--|---|--|---|--|---|---------------|
- 4) Kohlensaures Ammoniak fällt Baryt, Strontian und Kalk aus ihren Lösungen als kohlensaure Salze. Aber es fällt die Talkerde nur theilweise und die Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindert die Fällung gänzlich.
- 5) Arseniksaure Alkalien fallen Talkerde aus ihren neutralen und alkalischen Lösungen als arseniksaures Salz.

Verhalten der dritten Gruppe gegen allgemeine Reagentien.

- 1) Chlorwasserstoffsäure fällt die Glieder dieser Gruppe nicht, da ihre Chlorverbindungen löslich sind.
- 2) Schwefelwasserstoffsäure verursacht in sauren Lösungen keine Fällung dieser Gruppe, da ihre Schwefelverbindungen in Säuren löslich sind.
- | | | |
|---|---|--|
| 3) Schwefelammonium fällt sämtliche Glieder
aus ihren Lösungen | { | Thonerde und Chromoxyd als Oxyde.
Zink, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt als Schwefelmetalle. |
|---|---|--|
- 4) Die fixen kohlensauren Alkalien fallen sämtliche Glieder, einige als Oxyde, die übrigen als kohlensaure Salze.
- 5) Arsensaure Alkalien fallen sämtliche Glieder aus neutralen Lösungen als arsensaure Salze.

Verhalten der vierten Gruppe gegen allgemeine Reagentien.

- 1) Chlorwasserstoffsäure fällt die Glieder dieser Gruppe nicht, da ihre Chlorverbindungen löslich sind.
- 2) Schwefelwasserstoff fällt die Glieder aus sauren Lösungen als Schwefelmetalle.
- 3) Schwefelalkalien fallen sie nicht, da ihre Schwefelverbindungen in diesen Reagentien löslich sind.
- 4) Kohlensaure Alkalien fallen einige Glieder als Oxyde.
- 5) Arseniksaure Alkalien fallen einige Glieder als arseniksaure Salze.

Verhalten der fünften Gruppe gegen allgemeine Reagentien.

- 1) Chlorwasserstoffsäure fällt einige Glieder: nämlich: Blei, Silber und Quecksilberoxydul als Chlorverbindungen.
- 2) Schwefelwasserstoff fällt sämtliche Glieder, sowohl aus neutralen, als aus sauren und alkalischen Lösungen als Schwefelverbindungen.
- 3) Schwefelalkalien fallen sämtliche Glieder aus neutralen und alkalischen Lösungen als Schwefelverbindungen.
- 4) Kohlensaure Alkalien fallen sie aus neutralen Lösungen als kohlensaure Salze.
- 5) Arseniksaure Alkalien fallen sie aus neutralen Lösungen als arseniksaure Salze.

Die Trennung in Gruppen geschieht durch Beobachtung einiger Eigenschaften, welche mehrere Substanzen gemeinschaftlich haben und ihnen eigenthümlich sind, wodurch eine Gruppe von entschiedenem Charakter gebildet wird, welcher ihre Glieder von denen einer jeden andern Gruppe unterscheidet.

(Beispiel. Die dritte unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden dadurch, dass ihre Glieder aus ihren Lösungen durch Schwefelammonium niedergeschlagen werden. Diese allgemeine Eigenschaft trennt die Glieder dieser Gruppe von denen der ersten und zweiten, da sie keine unlösliche Verbindung mit jenem Reagens bilden.)

Durch eine Eintheilung dieser Art werden die wichtigsten Vortheile gewonnen, da es ausserdem unmöglich sein würde, complicirte Substanzen ohne irgend eine Eintheilung genau zu analysiren. Denn da manche Reagentien mehr als eine Substanz fällen, so würde es schwierig sein, in solchen Fällen zu entscheiden, welche die einzelnen gefällten Substanzen waren, und ob sie alle entdeckt wurden.

Ein anderer wichtiger Vortheil, welcher aus dieser Anordnung hervorgeht, ist der, dass man eben so leicht eine Gruppe auffinden kann, als einen einzelnen Körper; ist so die Abwesenheit einer Gruppe erwiesen, so ist es unnöthig, ferner zu prüfen, ob irgend ein Glied derselben darin enthalten ist.

Man sieht, wenn man die allgemeine Tabelle zu Rathe zieht, dass einige der Probirmittel mit mehr als einer der Gruppen einen Niederschlag hervorbringen; daher muss die Analyse damit begonnen werden, jene Substanzen zu entfernen, deren allgemeines Reagens keinen Niederschlag mit den Gliedern irgend einer andern Gruppe, unter denselben Umständen, hervorbringt. Ein solcher Gang wird befolgt werden, wenn die Probirmittel nach der in der ersten Tafel beobachteten Anordnung angewendet werden.

Die Analyse muss mit dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung, welche die erste Abtheilung der fünften Gruppe fällt, begonnen werden. Dem Filtrat vom Niederschlage, oder der Lösung, in welcher kein Niederschlag hervorgebracht wurde, setzt man Schwefelwasserstoff hinzu, welches die übrigen Glieder der fünften und sämtliche Glieder der vierten Gruppe fällt. Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium zu diesem Filtrat gesetzt, fällen sämtliche Glieder der dritten Gruppe. Kohlensaures Ammoniak zu der Lösung gesetzt, aus welcher die dritte Gruppe gefällt worden ist, schlägt Baryt, Strontian und Kalk nieder, während Talkerde neben den Gliedern der ersten Gruppe und den Ammoniaksalzen, welche im Laufe der Analyse hinzugefügt wurden, in der Lösung zurückbleibt. Um die Talkerde zu entdecken, muss das Filtrat von dem kohlensauren Ammoniak-Niederschlag in zwei Portionen getheilt werden. Der einen Portion wird arsenisaures Ammoniak zugesetzt; wird durch dasselbe ein Niederschlag hervorgerufen, so ist Talkerde gegenwärtig. In diesem Falle wird der Rest der Solution zugleich mit der Portion gemischt, zu welcher arsenisaures Ammoniak gesetzt, und die Flüssigkeit filtrirt, nachdem sie gut geschüttelt ist. Dem Filtrat muss ein oder zwei Tropfen mehr vom arseniksauren Ammoniak hinzugesetzt werden. Verursacht dieses keinen weiteren Niederschlag, so ist sämtliche Talkerde niedergeschlagen gewesen. Das Filtrat muss bis zur Trockene verdampft werden, mit etwas Schwefelammonium, und bis alles Rauchen aufgehört hat, geglüht werden. Wenn ein Rückstand zurückbleibt, muss auf Kali und Natron, der zweiten Tabelle gemäss, geprüft werden.

Bringt arseniksaures Ammoniak in der ersten Portion der Lösung keinen Niederschlag hervor, so ist Talkerde abwesend. Die andere Portion des Filtrats kann in diesem Falle zugleich zur Trockene verdampft werden, um die Ammoniaksalze auszutreiben, und der Rückstand, wenn einer

nach dem Glühen bleibt, auf Kali und Natron geprüft werden.

Obgleich der obige der gewöhnliche Gang ist, so ziehe ich die folgende Abänderung vor, da sie den Plan der im Laboratorio gelehrtten Analyse darstellt, welche mit der in der gewöhnlichen Praxis befolgten Methode mehr übereinstimmt.

Man wird durch Prüfen der speciellen Tabelle der dritten Gruppe sehen können, dass einige zu jener Gruppe gehörigen Oxyde löslich sind, während die übrigen in einem Ueberschuss von Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniaksalzen unlöslich sind. Diese Eigenschaft kann daher benutzt werden, diese Gruppe in zwei Abtheilungen zu theilen. Wenn dieser Plan verfolgt wird, so muss, nachdem das Filtrat von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage gekocht ist, um den Ueberschuss an Gas auszutreiben, die Lösung filtrirt werden, um sie vom Schwefel, welcher sich abgeschieden hat, zu befreien, und mit dem Zusatze von wenig Salpetersäure wieder gekocht werden, um das Eisen, wenn es gegenwärtig ist, in Oxyd zu verwandeln. Chlorammonium und Ammoniak der Lösung hinzugefügt, fällen Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde, phosphorsaures Eisen und die phosphorsauren und oxalsauren Salze der alkalischen Erden. Die Niederschläge können gut ausgewaschen, dann nach Tafel V geprüft werden. Mangan, Nickel, Kobalt und Zink werden aus dem Filtrat durch Schwefelammonium niedergeschlagen. Die Prüfung dieses Niederschlages muss nach Tafel IV ausgeführt werden. Das Filtrat von dem Schwefelammonium-Niederschlage hingegen muss durch die erste und zweite Gruppe nach den früher angegebenen Methoden untersucht werden.

Besondere Beobachtungen bezüglich der durch die allgemeinen Reagentien hervorgerufenen Niederschläge und der Vorsichtsmassregeln, welche bei der Prüfung der Lösungen zu beachten sind.

Vor dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu einer der Prüfung unterworfenen Lösung muss man sich nothwendigerweise durch Reagenspapiere überzeugen, ob sie sauer, neutral oder alkalisch reagirt. Ist die Reaction eine der beiden ersteren, so reichen gewöhnlich einige Tropfen Säure aus; ist sie alkalisch, so muss Säure hinzugefügt werden, bis sie entschieden im Ueberschuss ist. — Da auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein Niederschlag hervorgebracht werden kann, so ist bei der Anwesenheit des Silberoxyds, Bleioxyds und Quecksilberoxyduls erforderlich, die Substanzen zu notiren, welche gefällt werden können und unter welchen Bedingungen die Fällung sich einstellt.

Der Niederschlag*) kann durch die Gegenwart einiger Antimon- oder Wismuthsalze veranlasst werden, die Chlorverbindungen dieser Metalle durch vieles Wasser in lösliche Formen und in unlöslich basische Salze zerlegt werden.

Dieser Niederschlag kann auch aus der Gegenwart einer in Wasser unlöslichen, aber in Aetz- oder kohlensauren Alkalien löslichen Substanz entstehen. Beispiel:

Phosphorsaure Thonerde löst sich in Aetznatron auf, oder bei Gegenwart einiger kieselsauren Alkalien. Entsteht der Niederschlag aus einer der beiden ersten Ursachen, so wird er gewöhnlich bei einem weiteren Zusatz von Säuren wieder aufgelöst.

Wenn die niedergeschlagene Substanz Kieselsäure ist, so wird der Niederschlag sehr gelatinös aussehen und bei einem

*) Wenn die angewandte Chlorwasserstoffsäure eine Spur von Schwefelsäure enthält und Baryt in der der Prüfung unterworfenen Flüssigkeit gegenwärtig ist, so wird eine kleine Spur von unlöslichem schwefelsaurem Baryt gebildet werden, welcher durch erprobte Schwierigkeit in der Trennung desselben, von der Flüssigkeit durch Filtration, unterschieden werden kann.

weitem Zusatz von Säure ungelöst zurückbleiben. Eine neue Portion der ursprünglichen Lösung muss daher mit Salpetersäure angesäuert und zur Trockene verdampft werden, um die Kieselsäure unlöslich zu machen; die geglühte Masse kann alsdann mit verdünnter Salpetersäure digerirt und filtrirt*) werden.

Die Analyse des Filtrats wird auf gewöhnlichem Wege ausgeführt.

Da die Chlorverbindungen des Bleis, Silbers und des Quecksilberchlorürs sehr schwer sind, so scheiden sie sich leicht aus der Lösung ab; daher ist es nicht nöthig die Flüssigkeit, um dieses zu bewirken, zu erwärmen. Es wäre sogar unzweckmässig es zu thun, da ein Theil des Quecksilberchlorürs in Chlorid verwandelt werden würde, und wenn nicht alles, so würde doch wenigstens der grössere Theil Chlorblei aufgelöst werden. Der Niederschlag muss, nachdem er zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, nach der ersten Abtheilung der Tafel VII geprüft werden.

Der durch Schwefelwasserstoff aus dem Chlorwasserstoffsäure-Filtrat gefällte Niederschlag kann aus den übrigen Gliedern der fünften Gruppe und sämtlichen Gliedern der vierten Gruppe bestehen. Die Trennungs-Methode dieser beiden Gruppen wird in einem andern Paragraphen mitgetheilt werden. Bevor das Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung hindurchgeht, muss die Lösung, wenn sie sehr sauer ist, mit Wasser verdünnt werden, da manche Schwefelverbindungen sich aus sehr sauren Lösungen nicht sogleich niederschlagen. Wird die Flüssigkeit nach dem Verdünnen trübe, so rührt dies von der Anwesenheit einiger Antimon- oder Wismuthsalze her; jedoch reichen einige Tropfen Säure hin, um diesen Niederschlag wieder aufzulösen.

*) Der auf dem Filtrum gebliebene Niederschlag muss auf Kieselsäure nach der unter dem Capitel über jene Säure angegebenen Methode geprüft werden.

Wenn durch Zusatz von Schwefelwasserstoffsäure kein Niederschlag bewirkt wird, so beweist dieses die Abwesenheit der übrigen Glieder der fünften Gruppe und sämtlicher Glieder der vierten Gruppe. Ist die Farbe des hervorgebrachten Niederschlags weiss*), so beweist dies ebenfalls die Abwesenheit dieser Gruppen, da der weisse Niederschlag nur von einer Ausscheidung von Schwefel herrührt, welche durch die Reduction einiger höheren Oxyde zu einer niedrigen Oxydationsstufe veranlasst wird.

Wenn die Farbe der Lösung ursprünglich orange oder gelb ist und sich in eine grüne verwandelt, nachdem das Gas durchgeleitet ist, so rührt die Ausscheidung des Schwefels von der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd her. Ist die Abscheidung des Schwefels nicht von einer Farbenveränderung begleitet, so ist sie (wahrscheinlich) der Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul zuzuschreiben, da Chromsäure und Eisenoxyd, nachdem Schwefelwasserstoffsäure oder irgend ein anderes reducirendes Agens ihren Lösungen zugesetzt worden ist, in ihrer niedrigsten Oxydationsstufe gefunden werden.

Arseniksäure wird mit sehr grosser Schwierigkeit durch Schwefelwasserstoffsäure niedergeschlagen. Wenn diese Substanz zugegen ist, so wird sie von schwefliger Säure, durch gelinde Hitzgrade unterstützt, zu einer niedrigeren Oxydationsstufe (arsenige Säure) reducirt. Dies muss jedoch geschehen, ehe man Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung streichen lässt. Wenn beim ersten Durchstreichen von Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung ein weisser Niederschlag entsteht, der bei einem weiteren Zusatz des Reagens ins

*) Wenn Salpetersäure in der Lösung vorhanden ist, so wird sich eine dicke, zähe, gelbe Masse von Schwefel abscheiden, welche von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases durch die Säure herrührt. Ist solches der Fall, so ist das Gas einige Zeit lang durch die Lösung gegangen, bevor sein charakteristischer Geruch der Flüssigkeit ertheilt, welcher anzeigt, dass eine hinreichende Quantität hineingeleitet wurde.

Orangefarbene übergeht und endlich schwarz wird, so spricht dies dafür, dass ein Quecksilberoxydsalz vorhanden ist. Zeigt der Niederschlag im Anfange eine rothe oder bräunliche Farbe, die zuletzt schwarz wird, so zeigt dies die wahrscheinliche Gegenwart eines Bleisalzes an.

Um die beiden durch Schwefelwasserstoff gefällten Gruppen zu trennen, wird der durch jenes Reagens hervorgerufene Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Wird alsdann siedende Aetznatronlauge auf denselben geschüttet, so löst sie die Glieder der vierten Gruppe auf, während die Glieder der fünften Gruppe unlöslich auf dem Filtrum zurückbleiben. Dieser Rückstand muss, gut ausgewaschen, nach der zweiten Abtheilung der Tafel VII geprüft werden. Beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der alkalischen Lösung werden die Glieder der vierten Gruppe, wenn sie gegenwärtig sind, wieder gefällt. Ist der auf diese Weise hervorgebrachte Niederschlag weiss, so rührt derselbe nur von der Abscheidung des Schwefels her; sieht er aber gelb oder orangefarben aus, so kann nur Antimon, Zinn und Arsen zugegen sein. Die Analyse dieses Niederschlags muss nach der unter der vierten Gruppe gegebenen Anleitung ausgeführt werden.

Zu dem Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage muss Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium*) hinzugesetzt werden. Chlorammonium wird benutzt, um die Fällung der Talkerde durch Ammoniak zu verhindern, und dieses Alkali wird hinzugefügt, um die Säure zu neutralisiren und so der Zersetzung des Schwefelammonium entgegenzutreten.

Der durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag kann ausser den Gliedern der dritten Gruppe aus folgenden

*) Zu Lösungen, welche eine beträchtliche Quantität Säure enthalten, braucht kein Chlorammonium hinzugesetzt zu werden, da eine hinreichende Menge Ammoniaksalz beim Neutralisiren der Säure mit Ammoniak gebildet wird.

Salzen bestehen: Thonerde, Baryt, Strontian, Kalk und Talkerde, wenn in Verbindung mit Phosphorsäure; ferner Baryt, Strontian und Kalk, wenn sie mit Oxalsäure verbunden sind. Der durch Schwefelammonium bewirkte Niederschlag kann also aus Schwefelverbindungen, Oxyden und Salzen zusammengesetzt sein. Die Substanzen, welche in der zweiten und dritten Classe enthalten sind, geben nicht, wie die der ersten, ihren Sauerstoff an den Schwefel ab, welcher in dem Schwefelalkali enthalten ist.

Es ist also das Ammoniak in dem Schwefelammonium, welches ihre Fällung bestimmt, und folglich wird immer Schwefelwasserstoff ausgetrieben, wenn das Schwefelalkali einer Lösung zugesetzt wird, die irgend eine der Substanzen enthält, welche diese Classen umfassen.

Ein Grund, wesshalb sich das Schwefelalkali in der Tabelle auf Schwefelammonium beschränkt, ist der, weil Thonerde und Chromoxyd in fixen Alkalien löslich sind, und folglich Schwefelkalium oder Schwefelnatrium keinen Niederschlag in ihren Lösungen verursachen würden. Die Substanzen, welche die erste Classe bilden, werden nicht allein durch alle löslichen Schwefelverbindungen gefällt, sondern auch durch Chlorwasserstoffsäure aus neutralen oder alkalischen Lösungen.

Der durch Schwefelammonium bewirkte, gut ausgewaschene Niederschlag muss nach Tafel IV geprüft werden. — Ist das Filtrat vom Schwefelammonium-Niederschlag sehr dunkel und trübe, so wird dies durch die Gegenwart von Nickel verursacht, dessen Schwefelverbindung in Schwefelammonium schwach löslich ist. Befindet sich eine beträchtliche Portion dieser Substanz in der Lösung, so muss das Filtrat bis zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt werden. Die in Wasser unlösliche Substanz muss dem durch Schwefelammonium bewirkten Niederschlag zugesetzt werden, während die Lösung einer Untersuchung auf die erste und zweite Gruppe zu unterwerfen ist.

Die Lösung, welche die Glieder der ersten und zweiten Gruppe enthalten kann, muss mit Chlorammonium, Ammoniak (im Fall diese Reagentien sich nicht schon in der Lösung befinden) und kohlensaurem Ammoniak versetzt werden. Baryt, Strontian werden aus ihren Lösungen durch das kohlensaure Alkali vollständig gefällt; aber dieses Reagens schlägt die Talkerde, sogar unter den günstigsten Umständen, nur theilweise nieder, und diese partielle Fällung wird gänzlich verhindert, wenn ein Ammoniaksalz vorhanden ist. Aus diesem Grunde ist es vorgeschrieben, zugleich mit dem kohlensauren Alkali Chlorammonium*) hinzuzusetzen. Da das angewandte kohlensaure Ammoniak gewöhnlich ein Sesquicarbonat (anderthalb kohlensaures) ist, so ist ein Theil der alkalischen Erden fähig, durch den Ueberschuss von Kohlensäure aufgelöst zu werden. Um dieses zu verhindern, muss zugleich mit jenem Reagens ein wenig Ammoniak zugesetzt werden. Die Lösung muss nach dem Zusatz von Ammonium gelinde erwärmt werden, und der Niederschlag ist, wenn einer gebildet wird, nach Tafel III, auf Baryt, Strontian und Kalk zu prüfen.

Die Trennung der Talkerde von den fixen Alkalien wird durch Fällung derselben aus ihren Lösungen mittelst arseniksauren Ammoniaks bewirkt. Um den Ueberschuss an arseniksaurem Ammoniak aus dem Filtrat zu entfernen, muss Schwefelammonium (einen Ueberschuss an Schwefel enthaltend) zugesetzt und die Lösung zur Trockene verdampft und geglüht werden. Durch diese Mittel wird die ganze Arseniksäure zugleich mit den Ammoniaksalzen als Sulfarseniksäure ausgetrieben. Diese Art der Fällung des Arsens ist zwei Einwürfen ausgesetzt: 1) Es würde fruchtlos sein, wenn salpetersaure Salze vorhanden wären, da die durch Schwefelammonium gebildete Sulf-Arseniksäure

*) Es kann jedes Ammoniaksalz angewandt werden, dessen Säure keine unlösliche Verbindung mit der Talkerde oder den andern Gliedern bildet.

während des Glühens wieder in Arseniksäure verwandelt werden würde. 2) Es würde gefährlich sein, in einem schlecht gelüfteten Laboratorio irgend eine Arsenikverbindung zu verflüchtigen. Durch die Annahme der folgenden Abänderung werden die beiden Einwürfe beseitigt. Nachdem Schwefelammonium zu dem Filtrat vom Talkerde-Niederschlag gesetzt worden, und die Lösung zur Hälfte ihrer Masse verdunstet worden ist, muss Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt werden. Die Lösung muss alsdann von dem gefällten Schwefel-Arsenik abfiltrirt, zur Trockene verdampft und erhitzt werden, um die Ammoniaksalze zu vertreiben. Wenn ein Rückstand bleibt, so muss derselbe auf nicht flüchtige Alkalien geprüft werden.

Erste Gruppe.

Kali. Natron. Ammoniak.

Die Glieder dieser Gruppe werden Alkalien genannt und sind in ihrem reinen (kaustischen) Zustande schon in Wasser löslich. Die Lösung stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmus-Papieres wieder her und ertheilt dem Curcumapapiere eine intensiv braune Farbe; die Lösung ihrer Schwefelverbindungen und kohlensauren Salze wirkt in ähnlicher Weise auf vegetabilische Farben.

Kali und Natron sind Oxyde des Kalium und Natrium, Metalle, welche leichter sind als Wasser, und es bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Ammoniak (NH_3) unterscheidet sich als ein Gas von stechendem Geruch von allen andern Substanzen; es löst sich in freiem Zustande in Wasser auf, und kann durch das Sieden der Lösung wieder ausgetrieben werden. Wenn das Ammoniak sich in wässriger Auflösung befindet, so vereinigt es sich mit einem Atom

Wasser, indem sich NH_4O , das Oxyd eines hypothetischen zusammengesetzten Radicals, Ammonium (NH_4) bildet*).

Kali kann bei Gegenwart von Ammoniak oder eines seiner Salze nicht entdeckt werden, weil eben dieselben Reagentien, welche das Kali aus seinen Lösungen fällen, auch mit dem Ammoniak eine correspondirende Classe unlöslicher Substanzen bilden; das letztere muss also vor der Prüfung auf ersteres von der Substanz getrennt werden.

Ist eine Lösung zu prüfen, welche lediglich Alkalien enthält, so muss sie in zwei Theile getheilt werden. Mit dem einen Theile muss eine Prüfung auf Ammoniak nach der in dem zweiten Paragraphen der Tabelle für diese Gruppe beschriebenen Methode vorgenommen werden. Wenn jenes Alkali gegenwärtig ist, muss der andere Theil der Lösung zur Trockne verdampft und geglüht werden, um die Ammoniaksalze zu verflüchtigen; bleibt ein Rückstand**), so kann entweder eins oder beide fixen Alkalien vorhanden sein. Ein Theil dieses Rückstandes muss in das Oehr eines Platindrahtes gebracht und der innern Löthrohrflamme ausgesetzt werden. Wenn die Flamme gelb gefärbt wird, so ist Natron zugegen; ist sie violett, so beweist dies die Anwesenheit von Natron und die wahrscheinliche Gegenwart von Kali. Der Rest der Substanz muss in der möglichst kleinsten Quantität Wasser aufgelöst und durch Zusatz von Weinsäure zur Lösung auf Kali geprüft werden, da jene in den Lösungen desselben einen krystallinischen Niederschlag her-

*) Zum Unterschiede von Ammoniak (NH_3) pflegt man das Ammoniumoxyd (NH_4O) auch wohl Ammon zu nennen; die Ammoniumoxydsalze, gewöhnlich Ammoniaksalze, heissen daher auch Ammonsalze. D. Ueb.

**) Ein fixer Rückstand ist kein bestimmter Beweis für die Gegenwart von Kali und Natron, da er auch von einer vorhandenen, nicht flüchtigen Säure, nämlich von Phosphorsäure, Borsäure oder Kieselsäure herrühren kann.

vorbringt. Bei Abwesenheit von Ammoniak braucht der andere Theil vor der Prüfung auf Kali und Natron nicht zur Trockne verdampft zu werden. Wenn die Prüfung nicht auf Alkalien beschränkt ist, so muss die Lösung, nachdem sie von allen andern Substanzen befreit worden ist, zur Trockne verdampft und geglüht werden, um die Ammoniaksalze, welche im Laufe der Analyse zugesetzt wurden, auszutreiben. Bleibt ein Rückstand, nachdem die Dämpfe der Ammoniaksalze zu entweichen aufgehört haben, so muss er auf Kali und Natron geprüft werden. In diesem Falle wird in der ursprünglichen Lösung auf Ammoniak geprüft.

Bei der Analyse dieser Gruppe müssen folgende Vorsichtsmassregeln beachtet werden. Indem man auf Ammoniak probirt, wird häufig ein Fehler dadurch begangen, dass man den Glasstab so lange in der erhitzten Atmosphäre des Proberöhrchens lässt und sich dann bei seinem Entfernen auf seiner Oberfläche eine merkliche Verdampfung zeigt, welche unrichtiger Weise für die weissen Dämpfe angesehen wird, die sich bilden, wenn irgend eine Säure mit Ammoniak in Berührung gebracht wird. Um diesen Irrthum zu vermeiden, muss die der Prüfung unterworfenene Lösung erhitzt werden, bis sie dem Siedepunkte nahe kommt, aber sie braucht nicht wirklich zu kochen, und der befeuchtete Glasstab muss unmittelbar nach seinem Eintauchen in die Probirröhre wieder herausgezogen werden. Wenn dann etwas Rauch entsteht, so kann er nur aus der Gegenwart von Ammoniak hervorgehen, welches durch andere geeignete Proben bestätigt werden muss. Die Entdeckung des Kali durch Weinsäure erfordert vorerst, dass die Lösung neutral und so concentrirt als möglich ist.

Das Reagens muss alsdann im Ueberschuss hinzugefügt und die Flüssigkeit gut geschüttelt werden. Die Anwendung von Hitze muss vermieden und dem Erscheinen des Niederschlages Zeit gelassen werden, da er erst nach Verlaufe von einigen Stunden sichtbar wird, wenn geringe Mengen von Kali

Tafel II.

Verhalten der ersten Gruppe gegen die besonderen Reagentien.

Ammoniak (NH_4O) (richtiger Ammoniumoxyd) (Ammon).

- 1) Ammoniak und dessen Salze sind flüchtig.
- 2) Alle Ammoniaksalze werden unter Entbindung von reinem Ammoniakgas zersetzt, wenn man irgend eine starke Basis, wie Kalk, Kali oder Natron ihrer Lösung hinzufügt. Wird die Flüssigkeit gelinde erhitzt, so verflüchtigt sich Ammoniak, und seine Gegenwart kann dann auf drei verschiedenen Wegen erkannt werden:
 - a. Durch seinen stechenden Geruch;
 - b. durch Umänderung des rothen Lackmuspapiers in blaues;
 - c. durch Bildung von weissem Nebel, wenn irgend eine flüchtige Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, mit ihm in Berührung gebracht wird *).
- 3) Weinsäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} = 2\text{HO}, \bar{\text{T}}$) bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen einen weissen, krystallinen Niederschlag von zweifach weinsaurem Ammoniak ($\text{NH}_4\text{O}, \text{HO}, \bar{\text{Tn}}$) hervor, welches in Wasser schneller löslich ist, als das correspondirende Kalisalz.
- 4) Ammoniak und dessen Salze ertheilen der Löthrohrflamme keine charakteristische Farbe.

*) Das Experiment wird am besten ausgeführt, wenn man einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab in die Oeffnung des Proberöhrchens bringt, in welcher die Zersetzung des Ammoniaksalzes bezweckt worden ist. Die angewandte Chlorwasserstoffsäure braucht nicht concentrirt, sondern muss sogar mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt sein.

Kali (KO).

- 1) Kali und seine Salze sind nicht flüchtig.
- 2) Wenn Kalisalze durch eine stärkere Basis zersetzt werden, so kann das freigewordene Kali, da es nicht, wie das Ammoniak, flüchtig ist, nicht auf einem ähnlichen Wege entdeckt werden.
- 3) Weinsäure fällt aus neutralen und alkalischen Lösungen einen weissen Niederschlag von zweifach weinsaurem Kali ($\text{KO}, \text{HO}, \bar{\text{Tn}}$). Dieses Salz und das entsprechende von Ammoniak sind in freien Alkalien und freien Mineralsäuren löslich.
- 4) Platinchlorid erzeugt in den neutralen und sauren Lösungen einen gelben, krystallinen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid ($\text{KCl}, \text{PtCl}_2$).
- 5) Kali und dessen Salze färben die äussere Löthrohrflamme violett.

Natron (NaO).

- 1) Natron und seine Salze sind nicht flüchtig.
- 2) Wenn Natronsalze durch eine stärkere Basis zersetzt werden, so kann, da das befreite Natron nicht, wie das Ammoniak, flüchtig ist, es auch nicht auf ähnliche Weise nachgewiesen werden.
- 3) Weinsäure bringt keinen Niederschlag in Natronlösungen hervor, da das zweifach weinsaure Natron löslich ist.
- 4) Natron und dessen Salze ertheilen der äusseren Löthrohrflamme eine intensiv gelbe Farbe. Kleine Quantitäten von Natron können hierdurch bei der Gegenwart von vielem Kali nachgewiesen werden, da die gelbe Farbe die violette verdrängt.

1917

January 1, 1917

January 2, 1917

January 3, 1917

January 4, 1917

January 5, 1917

January 6, 1917

January 7, 1917

January 8, 1917

January 9, 1917

January 10, 1917

January 11, 1917

January 12, 1917

January 13, 1917

January 14, 1917

January 15, 1917

January 16, 1917

January 17, 1917

January 18, 1917

January 19, 1917

January 20, 1917

January 21, 1917

January 22, 1917

January 23, 1917

January 24, 1917

January 25, 1917

January 26, 1917

January 27, 1917

January 28, 1917

January 29, 1917

January 30, 1917

January 31, 1917

gegenwärtig sind. Bei dem Löthrohrversuch auf Kali oder Natron ist es nothwendig, dass der Platinadrahth vollkommen rein ist. Hierüber kann man nur dadurch Gewissheit haben, dass man die Löthrohrflamme auf denselben richtet, bis er aufhört eine Farbe zu ertheilen; man muss Sorge tragen, dass man jenes Ende, an welchem sich die Substanz befindet, sogar mit den Fingern nicht berührt.

Besondere Bemerkungen.

1) Ammoniak. Dieser Stoff ist ein durchsichtiges und farbloses Gas von einem sehr stechenden und eigenthümlichen Geruch und Geschmack. Es wird augenblicklich vom Wasser absorbirt, indem sich eine Lösung des Gases bildet, welche Ammoniakflüssigkeit genannt wird. Wenn stickstoffhaltige organische Substanzen absterben und verfaulen, so wird beständig kohlen-saures Ammoniak gebildet. Dasselbe Salz wird auch gleicherweise gebildet, wenn stickstoffhaltige Substanzen der zerstörenden Destillation unterworfen werden.

Wenn eine flüchtige Säure in eine Atmosphäre von Ammoniak gebracht wird, so verbinden sie sich mit einander, indem sie ein festes Salz bilden; dieses sind die weissen Dämpfe, welche man beim Versuch auf Ammoniak wahrnimmt.

Platinchlorid (PtCl_2) bewirkt in neutralen und sauren Lösungen von Ammoniak einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von Chlorammonium und Platinchlorid ist ($\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PtCl}_2$).

2) Kali. Dieses Alkali und sein Hydrat absorbirt, der Luft ausgesetzt, Feuchtigkeit und Kohlensäure, und das gebildete kohlen-saure Salz löst sich in dem absorbirten Wasser auf. Fast sämtliche Salze dieser Basis sind schon in Wasser löslich. Sie sind farblos, vorausgesetzt, dass die sie bildende Säure es ist. Dieses Alkali ist ein wesentlicher Bestandtheil von vielen unserer krystallinischen Gesteine. Es

existirt darin in Verbindung mit Kieselsäure, Thonerde und Eisen, eben so als Doppelsalz von kohlensaurem Kali und kieselsaurer Thonerde. Das Zerfallen dieser Gesteinarten rührt von der in der Atmosphäre befindlichen Kohlensäure her, welche die kieselsauren Alkalien zersetzt. Es wird auch in dem Mineralreiche als schwefelsaures und salpetersaures Kali (Salpeter) gefunden.

Platinchlorid bringt in neutralen und sauren Lösungen von Kali einen gelben, krystallinischen Niederschlag, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Platinchlorid (KCl , $PtCl_2$) hervor*). Die Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure befördert die Bildung des Niederschlages. Es ist leicht löslich in Wasser, aber in Alkohol ganz unlöslich.

3) Natron. Dieses Alkali und dessen Hydrat zieht, der Luft ausgesetzt, ebenfalls Feuchtigkeit an und wird flüssig, aber beim Absorbiren von Kohlensäure wieder fest. Die Salze dieser Basis sind mit wenigen Ausnahmen sehr löslich. Die Mittel, welche man hat, um es zu entdecken, sind daher beschränkt. Es kommt im Mineralreich als eine Chlorverbindung oder Chlornatrium (Küchensalz), als schwefelsaures Natron (Glaubersalz), als borsaures Natron (Borax oder Tinkal), als salpetersaures und kohlensaures Salz vor. Es macht ebenfalls einen Bestandtheil mancher kieselsauren Mineralien aus.

Eine sehr gute Probe mit Natron ist die Löthrohrflamme, welcher es eine gelbe Färbung ertheilt, welche durch die Reduction des Natrons und die wiederholte Oxydation des Natriums verursacht wird.

Antimonsaures Kali (KO , SbO_5) bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen der Natronsalze einen weissen

*) Dieser Versuch ist sehr charakteristisch für die Entdeckung des Kali, wenn keine Ammoniak- oder Ammonsalze mehr vorhanden sind.

krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron (Na O, Sb O_5) hervor. In concentrirten Lösungen wird der Niederschlag unmittelbar gebildet; aber aus verdünnten Lösungen scheidet er sich erst nach Verlauf einiger Zeit ab. Heftiges Schütteln der Flüssigkeit befördert die Abscheidung des Niederschlages. Saure Lösungen zersetzen antimonsaures Kali, indem antimonige Säure gefällt wird; die freien Säuren müssen also erst neutralisirt werden, ehe diese Probe angewandt werden kann. Antimonsaures Natron ist in kohlsaurem Kali löslich; ist diese Verbindung in der Lösung zugegen, so muss sie genau durch Essigsäure neutralisirt werden*)**).

*) Das Ammoniak erkennt man am sichersten durch seine Verflüchtigung mittelst Kalk-, Kali- oder Natronhydrat. Das Kali wird auf eine entschiedene Weise durch Platinchlorid und Weinsäure entdeckt, jedoch müssen zuvor etwa vorhandene Ammoniaksalze entfernt worden sein, welches leicht durch mässiges Glühen erzielt werden kann, da die Kalisalze in dieser nicht flüchtig sind. — Für das Natron ist sowohl der angegebene Löthrohrversuch sehr charakteristisch, als auch die Anwendung von antimonsaurem Kali, wenn diese letztere mit der gehörigen Vorsicht geschieht und man sich zuvor überzeugt hat, dass als Basen nur Kali und Natron in der Lösung vorhanden sind. D. Ueb.

**) Die Salze des selten vorkommenden Lithions, welches sich dieser Gruppe anschliesst, werden vorzugsweise daran erkannt, dass sie, der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, die äussere carminroth färben. Ausserdem ist für dieselben besonders charakteristisch, dass phosphorsaures Natron in ihren Lösungen einen weissen pulverigen Niederschlag von phosphorsaurem Natron-Lithion hervorbringt. D. Ueb.

Zweite Gruppe.

Baryt. Strontian. Kalk. Talkerde.

Die Glieder dieser Gruppe werden alkalische Erden genannt. Sie sind im reinen (kaustischen) Zustande und auch als Schwefelverbindungen in Wasser löslich. Talkerde ist jedoch sehr spärlich in Wasser löslich. Ihre Auflösungen verhindern eine alkalische Reaction.

Die metallischen Radicale dieser Oxyde sind Barium, Strontium, Calcium und Magnesium, welche sämmtlich das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen.

Da die Talkerde in ihrem Verhalten gegen Reagentien von den andern Gliedern dieser Gruppe so gänzlich abweicht, so wurde sie auch nicht in die specielle Tabelle mit aufgenommen. Die Gruppe hat daher eine Unterabtheilung, indem die erste Abtheilung Baryt, Strontian und Kalk, die zweite die Talkerde umfasst.

Erste Abtheilung.

Der durch das allgemeine Reagens hervorgebrachte Niederschlag muss in Essigsäure gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt werden, welche wir A und B nennen wollen.

Bringt der Zusatz einer schwefelsauren Kalkerde-Lösung zur Portion A sogleich eine Fällung hervor, so ist Baryt zugegen. Aus der Lösung B muss der Baryt abgeschieden werden, damit eine Prüfung auf Strontian und Kalk vorgenommen werden kann; zu dem Ende wird chromsaures Kali zur Lösung B gesetzt, und es fällt der Baryt als chromsaures Salz nieder; zu dem Filtrat von diesem Niederschlag muss Ammoniak und oxalsaures Ammoniak gesetzt werden; wird ein Niederschlag hervorgebracht, so kann er sowohl von der Gegenwart des Strontian, als auch von Kalk herrühren; man filtrire ab nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser, löse ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünne

die saure Lösung mit der drei- oder vierfachen Menge seines Volumens Wasser, und alsdann setze eine kleine Quantität schwefelsaures Kali hinzu. Wenn nach einer kurzen Zeit ein Niederschlag gebildet wird, so ist Strontian gegenwärtig; man filtrire ab und füge zu dem Filtrat Ammoniak im Ueberschuss hinzu; erfolgt hierdurch ein Niederschlag, so ist Kalk zugegen.

Wenn der Zusatz von schwefelsaurem Kalk zu dem Theile A erst nach Verlauf von einiger Zeit einen Niederschlag verursacht, so ist wahrscheinlich Strontian vorhanden und Baryt abwesend. In diesem Falle muss zu der Lösung B Schwefelsäure hinzugefügt werden, um Strontian zu fällen, und zu dem Filtrat muss Ammoniak und Oxalsäure zugesetzt werden, um den Kalk zu fällen.

Tafel III.

Verhalten der zweiten Gruppe gegen die besonderen Reagentien.

Baryt (Ba O).	Strontian (Sr O).	Kalk (Ca O).
1) Schwefelsaure Kalkerde (Ca O, S O ₃) fällt den Baryt unmittelbar aus seinen Lösungen in der Form von schwefelsaurem Baryt (Ba O, S O ₃), welcher in Säuren und Alkalien unlöslich ist.	1) Schwefelsaure Kalkerde fällt den Strontian nach kurzer Zeit aus seinen Lösungen in der Form von schwefelsaurem Strontian (Sr O, S O ₃), der beinahe in Säuren und Alkalien gänzlich unlöslich ist.	1) Schwefelsaure Kalkerde bringt keinen Niederschlag in Kalklösungen hervor.
2) Chromsaures Kali (K O, Cr O ₃) bringt in neutralen und alkalischen Lösungen von Baryt einen blassgelben Niederschlag von chromsaurem Baryt (Ba O, Cr O ₃) hervor, der in Alkalien und Essigsäure unlöslich ist.	2) Chromsaures Kali bringt in Lösungen von Strontian keinen Niederschlag hervor, da chromsaurer Strontian löslich ist.	2) Chromsaures Kali bringt keinen Niederschlag in Kalklösungen hervor, da der chromsaure Kalk löslich ist.
3) Schwefelsäure und schwefelsaure Salze verhalten sich gegen Lösungen von Baryt ebenso wie schwefelsaure Kalkerde.	3) Schwefelsäure und die löslichen schwefelsauren Salze fällen den Strontian aus seinen Lösungen vollständig in der Form von schwefelsaurem Strontian. Der Niederschlag wird nicht gleich erfolgen, es sei denn, dass die Lösung sehr concentrirt ist.	3) Schwefelsäure und die schwefelsauren Alkalien verursachen nur in concentrirten Kalklösungen einen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, welcher sich in einer bedeutenden Menge von Wasser wieder auflöst.
4) Oxalsäure (H O, C ₂ O ₃ = H O, $\bar{O}$) bewirkt nur in concentrirten Barytlösungen einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Baryt (Ba O, $\bar{O}$), der in Säuren löslich ist. Ein Zusatz von Ammoniak macht diese Reaction empfindlicher.	4) Oxalsäure fällt sogar aus verdünnten Lösungen den Strontian als einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Strontian; ein Zusatz von Ammoniak befördert die Bildung des Niederschlages.	4) Oxalsäure schlägt aus neutralen Kalklösungen, sogar wenn sie sehr verdünnt sind, oxalsauren Kalk nieder. Ein Zusatz von Ammoniak macht diesen Niederschlag noch bedeutender.

Die folgenden Vorsichtsmassregeln müssen bei der Analyse dieser Gruppe beachtet werden. Die Lösung der schwefelsauren Kalkerde muss immer in der Kälte zugesetzt werden, da dieses Reagens in kaltem Wasser weniger löslich ist, als in heissem. Der Bildung des Niederschlages, welchen dieses Reagens in Strontian-Lösungen hervorbringt, muss Zeit gelassen werden, und es wird dessen Bildung auch durch Schütteln befördert. Beim Abscheiden des Strontian aus einer Lösung durch schwefelsaures Kali, muss die Flüssigkeit nicht unmittelbar filtrirt werden, sondern eine angemessene Zeit gebührt der vollständigen Abscheidung des Niederschlages aus der Lösung.

Besondere Bemerkungen.

1) Baryt. Dieses Oxyd ist von grauweisser Farbe und verbindet sich mit Wasser, indem es mit demselben ein Hydrat (Ba O, H O) bildet. Sowohl das Oxyd als auch das Hydrat sind in Wasser löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch, und absorbirt, der Luft ausgesetzt, Kohlensäure, und wird mit einem Ueberzug von kohlensaurem Baryt bedeckt, indem die Absorption ihren Fortgang nimmt, bis sämtlicher Baryt als kohlensaurer gefällt worden ist.

Die Barytsalze sind farblos, d. h. wenn die sie bildenden Säuren es sind. Die meisten von ihnen sind in Massen unlöslich, aber sie sind sämtlich mit Ausnahme des schwefelsauren, in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich. Die Salze, welche in Wasser löslich sind, wirken auf vegetabilische Farben nicht ein und werden beim Glühen, das Chlorbarium ausgenommen, zersetzt. Der schwefelsaure Baryt (Schwerspath) und der kohlensaure Baryt (Witherit) sind die hauptsächlichsten Mineralien dieses Oxydes. Kieselfluorwasserstoffsäure (HF, Si F_2) schlägt sowohl aus neutralen als aus alkalischen Auflösungen einen weissen Niederschlag von Kieselfluorbarium (Ba F, Si F_2) nieder, welcher erst nach vielem Schütteln zum Vorschein kommt.

2) Strontian. Dieses Oxyd und seine Salze sind in ihrer Farbe, Löslichkeit und andern Eigenschaften den correspondirenden Verbindungen des Baryts ähnlich. Das Hydrat dieses Oxydes ist indessen in Wasser weniger löslich als das Barythydrat. Der schwefelsaure Strontian (Cölestin) und der kohlensaure Strontian (Strontianit) sind die Hauptmineralien des Strontian. Das Chlorstrontium und der salpetersaure Strontian sind in Alkohol löslich, die correspondirenden Barytsalze aber sind unlöslich. Wenn eine alkoholische Lösung von einem dieser Salze angezündet wird, so wird sie mit einer schönen, carminrothen Flamme brennen, welche beim Umrühren der Lösung noch deutlicher hervortritt.

Strontiansalze ertheilen, wenn sie in einem Platinadraht in der inneren Löthrohrflamme erhitzt werden, der äusseren Flamme eine carminrothe Farbe.

3) Kalk. Dieses Oxyd und dessen Salze gleichen in ihrem allgemeinen Verhalten den correspondirenden Baryt- und Strontianverbindungen. Das Kalkhydrat ist weniger in Wasser löslich, als die Baryt- und Strontianhydrate; es ist auch in heissem Wasser spärlicher löslich als in kaltem. Die Lösung nimmt aus der Luft Kohlensäure auf, wodurch der Kalk in kohlensauren verwandelt wird. Hauptmineralien des Kalkes sind der schwefelsaure Kalk (Gyps, Selenit $\text{Ca O, S O}_3 + 2\text{aq}$) und (Anhydrit Ca O, S O_3), der kohlensaure Kalk (Kreide, Kalkstein, Kalkspath), der doppelt kohlensaure Kalk mit Talkerde (Dolomit) ($\text{Ca O, C O}_2 + 3 \text{Mg O, C O}_2$) und Fluorcalcium (Flussspath, Ca F) Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk sind in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung brennt angezündet mit einer gelblich rothen Flamme. Arsenigsaures Ammoniak bringt in wässrigen Lösungen von Chlorcalcium sogleich einen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk hervor. In Lösungen von Chlorbarium oder Chlorstrontium wird durch dieses Reagens erst nach einiger Zeit ein Niederschlag her-

vorgebracht. Sollte diese Probe zur Bestätigung der Gegenwart von Kalk benutzt werden, so müssen ammoniakalische Salze, im Fall sie gegenwärtig sind, erst aus der Lösung entfernt werden, weil sämtliche arsenigsaure Salze, welche in Wasser unlöslich sind, sich darin bei vorhandenen ammoniakalischen Salzen auflösen*).

Zweite Abtheilung.

Talkerde. Dieses Oxyd unterscheidet sich von den übrigen Gliedern dieser Gruppe nicht allein dadurch, dass es bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen nicht gefällt wird, sondern ebenfalls durch die schwierige Löslichkeit seines Hydrats und die rasche Löslichkeit seines schwefelsauren Salzes. Die oxalsaure und chromsaure Talkerde sowohl, als auch einige andere Talkerdesalze haben einen widrigen, bittern Geschmack; im neutralen Zustande verändern sie vegetabilische Farben nicht, und, mit Ausnahme der schwefel-

*) Für die Entdeckung des Baryts liefert sowohl die Anwendung von schwefelsaurer Talkerde (Gypslösung), als auch die der Kieselfluorwasserstoffsäure eine entscheidende Reaction.

Der Erkennung von Strontiansalzen gestattet die carminrothe Farbe, welche sie der Alkoholflamme ertheilen, zwar ein charakteristisches Merkmal, jedoch kann jene Farbe beim Vorhandensein von vielem Kalk leicht mit der gelbrothen Kalkflamme verwechselt werden. Abgesehen aber von dieser Verwechselung kann der Strontian auf diese Weise bei Gegenwart von Baryt aus oben angegebenen Gründen sehr gut nachgewiesen werden, wenn man beide in Chlorverbindungen verwandelt; denn es wird sich nur das Chlorstrontium in Alkohol auflösen und mit einer schön carminrothen Flamme brennen. — Gypslösung kann nur dann zur Erkennung des Strontians dienen, wenn kein Baryt vorhanden ist, ausserdem muss dieser erst durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt werden. — Für den Nachweis von Kalk ist oxalsaures Ammoniak ausserordentlich charakteristisch; sind jedoch Baryt und Strontian zugegen, so fällt man diese beiden, da sie ebenfalls mit jenem Reagens Niederschläge liefern, auf eine zweckmässige Weise durch schwefelsaures Kali im Ueberschuss. Es bleibt dann noch immer so viel Kalk in der Lösung zurück, um ihn mit Sicherheit durch oxalsaures Ammoniak nachweisen zu können. D. Ueb.

sauren Talkerde, sind sie gegläht der Zersetzung unterworfen. Sämmtliche Talkerdesalze, welche in Wasser unlöslich sind, lösen sich rasch in Chlorwasserstoffsäure auf. Talkerde findet sich in dem Mineralreiche namentlich als schwefelsaure Talkerde (Epsomer Salz $\text{Mg O, S O}_3 + \text{H O} + 6\text{aq}$), kohlensaure Talkerde, und in Verbindung mit Kieselsäure in verschiedenen Verhältnissen bildet sie z. B. Meerschäum, Serpentin etc. Ammoniak fällt aus wässerigen Lösungen der Talkerdesalze einen Theil als Hydrat (Mg O, H O). Die übrige Talkerde bleibt in der Lösung zurück, indem sie mit Ammoniak ein Doppelsalz gebildet hat. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindert die Fällung zusammen.

Die fixen Alkalien und die andern alkalischen Erden fällen die Talkerde aus ihren Lösungen in der Form von Hydrat. Dieser Niederschlag ist in Ammoniaksalzen löslich; der Zusatz von diesen Substanzen, entweder vor oder nach der Fällung, verhindert oder löst den gebildeten Niederschlag wieder auf.

Arseniksaures Ammoniak ($3\text{NH}_4\text{O, As O}_5$) bringt in Talkerdelösungen einen weissen Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde ($2\text{Mg O, NH}_4\text{O, As O}_5$) hervor, welcher in Essigsäure und schwachen Säuren löslich ist.

Phosphorsaures Natron (2Na O, H O, P O_5) bewirkt in concentrirten Talkerdelösungen einen Niederschlag von phosphorsaurer Talkerde (2Mg O, H O, P O_5). Ein mehr unlösliches Talkerdesalz kann hervorgebracht werden, wenn man zugleich mit dem phosphorsauren Natron, Chlorammonium und Ammoniak zusetzt. Der Niederschlag ist in diesem Falle phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ($2\text{Mg O, NH}_4\text{O, P O}_5$), welche in freien Säuren löslich ist.

Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde und arsenisaure Ammoniak-Talkerde sind die einzigen Talkerdesalze, welche in wässerigen, Ammoniaksalze enthaltenden Lösungen unlöslich sind.

Wenn Talkerde oder irgend eine ihrer Verbindungen, nach starkem Glühen vor der Löthrohrflamme auf Holzkohle erkaltet, mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet wird, so nimmt die Masse, wieder geglüht, beim Erkalten eine blasse Fleischfarbe an*).

Dritte Gruppe.

Thonerde. Chromoxyd. Eisenoxydul. Eisenoxyd. Zinkoxyd. Manganoxydul.
Nickeloxydul. Kobaltoxydul.

Sämmtliche dieser Gruppe angehörenden Glieder sind in Wasser unlöslich, aber sie lösen sich schon in verdünnten Mineralsäuren auf**).

Nach dem Glühen lösen sich Thonerde, Chromoxyd und die Eisenoxyde sogar in concentrirten Mineralsäuren mit grosser Schwierigkeit auf. Als Schwefelverbindungen sind sie nicht nur in Wasser unlöslich, sondern auch in den Alkalien und Schwefelalkalien; aber sie sind (unter Zersetzung) in Chlorwasserstoffsäure löslich, ausgenommen die Schwefelverbindungen von Nickel und Kobalt, welche in dieser Säure fast ganz unlöslich sind, sich aber in Königswasser auflösen. Die Schwefelverbindungen des Mangans und Eisen sind in Essigsäure und andern schwachen Säuren löslich.

Die metallischen Radicale dieser Oxyde besitzen die folgenden Eigenschaften: Aluminium und Mangan zersetzen

*) Sowohl die Eigenschaft mit Ammoniaksalzen Doppelsalze zu bilden, als auch die, dass die schwefelsaure Talkerde sich leicht löst, sind charakteristische Unterscheidungsmittel für die Talkerde von den übrigen alkalischen Erden. Man entfernt den Baryt, Strontian und Kalk daher, um die Talkerde zu erkennen, immer sehr gut durch kohlen sauren Ammoniak und Ammoniak. Besser aber verfährt man mit der Abscheidung, wenn man zuvor den Baryt durch Schwefelsäure, den Kalk aber durch oxalsaures Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak und den Strontian auf eben dieselbe Weise abscheidet. D. Ueb.

**) Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure.

das Wasser bei 100° F, und Chrom, Eisen, Zink, Nickel und Kobalt zersetzen es bei Rothglühhitze, und bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit starken Säuren.

Es ist bei Abhandlung der allgemeinen Eigenschaften dieser ausgedehnten Gruppe gezeigt worden, dass sie nach zwei verschiedenen Wegen getheilt werden kann. — Die erste Art der Eintheilung hängt von der Fällung der Glieder, ob als Schwefelmetalle oder Oxyde ab — die andere von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit einiger Glieder in einem Ueberschuss von Ammoniak, wenn ammoniakalische Salze zugegen sind. Wenn die Gruppe durch Schwefelammonium niedergeschlagen worden ist, so muss der Niederschlag je nach seiner Farbe durch eine der folgenden Methoden geprüft werden.

A. Ist der erzeugte Niederschlag schwarz, so muss auf sämtliche Substanzen untersucht werden. Da das Schwarz jede andere Farbe verdunkeln wird, so wird Königswasser als das Auflösungsmittel für diesen Niederschlag angewandt, und zwar aus zwei Gründen: 1) um die Schwefelverbindungen von Kobalt und Nickel aufzulösen; 2) um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. In welchem Zustande auch das Eisen in der ursprünglichen Lösung vorhanden sein mag, es wird immer durch Schwefelammonium als Eisensulfur (FeS) gefällt. Zu der sauren Lösung werden, nachdem sie gut gekocht worden ist, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, Chlorammonium und Ammoniak gesetzt, welche die Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd niederschlagen, während die Oxyde von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt in der Lösung zurückbleiben. Der Niederschlag nebst Lösung muss dann besonders geprüft werden.

a) Der Niederschlag, nachdem er gut ausgewaschen ist, um ihn von Ammoniak zu befreien, muss in Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Eine kalte Lösung Aetznatrons und Aetzkalis, da sie im Ueberschuss hinzugesetzt ist, bestimmt den Niederschlag von Eisen. Beim

Kochen des Filtrats von diesem Niederschlag oder der Lösung, welche einen Niederschlag zu geben verfehlte, fällt Chromoxyd nieder. Zu dem Filtrat von diesem Niederschlage, welches noch Thonerde enthalten kann, wird Chlorammonium gesetzt, oder, was besser ist, nach der Neutralisation der alkalischen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure setze Ammoniak im Ueberschuss hinzu; Thonerde, wenn sie vorhanden ist, wird durch gelindes Erwärmen der Lösung nach dem Zusatz dieser Reagentien niedergeschlagen.

- b) Vor der Prüfung der ammoniakalischen Lösung auf die Oxyde von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt muss erst ein Versuch gemacht werden, um sich zu überzeugen; ob irgend eins dieser Oxyde gegenwärtig ist. Zu dem Ende setze man Schwefelammonium zu einem Theile der ammoniakalischen Lösung. Wird kein Niederschlag hervorgebracht, so sind sie alle abwesend. Wird indessen ein Niederschlag gebildet, so überzeugen wir uns durch die schwarze Farbe, ob Nickel oder Kobalt vorhanden sind.

Wenn ein Niederschlag hervorgebracht wurde, so muss Aetznatron zu dem Rest der ammoniakalischen Lösung gesetzt und das Ganze gekocht werden, bis alles Ammoniak ausgetrieben worden ist. Die Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydule werden, da sie in den fixen Alkalien unlöslich sind, niedergeschlagen, während das lösliche Zinkoxyd in der Lösung zurückbleibt, aus der es beim Zusatz von Schwefelwasserstoff gefällt wird. Der durch fixe Alkalien hervorgebrachte Niederschlag kann, nachdem er gut ausgewaschen worden ist, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden; Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, alsdann hinzugesetzt, fällen das Mangan, während Nickel und Kobalt in der Lösung zurückbleiben; um ihre Trennung zu bewirken, säure man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, setze Cyankalium im Ueberschuss hinzu und koche einige

Ze
da
gr
Ze
Ni
ni
in
ka
re
we
se
ge
Un
W

de
N
mu
we
wo
ein
zu
vo
Ni
vo
un
ge
ein

er
da
S
A
S
ar

Tafel IV.

Verhalten der dritten Gruppe gegen die besondern Reagentien.

Thonerde (Al_2O_3).	Chromoxyd (Cr_2O_3).	Eisenoxyde.		Zinkoxyd (ZnO).	Manganoxydul (MnO).	Nickeloxydul (NiO).	Kobaltoxydul (CoO).
1) Dieses Oxyd und dessen Hydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$) sind farblos.	1) Dieses Oxyd ist grün und sein Hydrat ($\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$) ein bläulich grünes Pulver.	1) Schwefeleisen oder Eisensulfür (FeS) wird immer gebildet, wenn Schwefelammonium zu einem Oxyd- oder Oxydulsalze von Eisen gesetzt wird. Es ist von schwarzer Farbe, welche, der Luft ausgesetzt, rasch braun wird.		1) Schwefelzink (ZnS) ist farblos wie das Zinkoxyd.	1) Schwefelmangan (MnS) ist fleischfarben, aber beim Aussetzen der Luft braun.	1) Schwefelnickel (NiS) ist schwarz.	1) Schwefelkobalt (CoS) ist schwarz.
2) Ammoniak fällt sogar bei Gegenwart seiner Salze die Thonerde in Gestalt von Hydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels sich schwer wieder auflöst.	2) Ammoniak fällt sogar bei der Gegenwart seiner Salze dieses Oxyd im Hydratzustande, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder aufgelöst wird.	Eisenoxyd (Fe_2O_3).	Eisenoxydul (FeO).	2) Ammoniak schlägt aus den Zinklösungen das Oxydhydrat (ZnO, HO) nieder, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.	2) Ammoniak fällt, jedoch nicht bei Gegenwart seiner Salze, dieses Oxyd aus seinen Lösungen in der Gestalt von Hydrat (MnO, HO), welches im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht aufgelöst wird.	2) Ammoniak schlägt aus Nickellösungen das im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliche, grüne Hydrat nieder.	2) Ammoniak fällt aus Kobaltlösungen einen hellblauen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist.
3) Die fixen Alkalien schlagen die Thonerde aus ihren Lösungen als Hydrat nieder, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist und durch Zusatz von Chlorammonium aus dieser Lösung gefällt werden kann.	3) Die fixen Alkalien fällen aus den Lösungen dieses Oxydes dasselbe als Hydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Kälte löslich ist, aber beim Kochen der Lösung sich wieder niederschlägt.			3) Die fixen Alkalien fällen aus Lösungen dieses Oxydes das Hydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.	3) Fixe Alkalien fällen aus Manganlösungen das im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche Hydrat.	3) Fixe Alkalien schlagen aus Nickellösungen das im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche Hydrat nieder. — Kohlensaures Ammoniak löst dasselbe auf und Kali bringt darin einen apfelgrünen Niederschlag.	3) Fixe Alkalien bringen in Kobaltlösungen einen bläulich grünen hervor, welcher beim Kochen roth wird; ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn nicht wieder auf.
4) Kohlensaures Ammoniak schlägt aus den Lösungen der Thonerde das Hydrat nieder und zwar ist diese Fällung von einer Entwicklung von Kohlensäure begleitet.	4) Kohlensaures Ammoniak fällt aus den Lösungen dieses Oxydes das Hydrat, indem Kohlensäure entweicht.	2) Ammoniak fällt selbst bei Gegenwart seiner Salze dieses Oxyd aus seinen Lösungen als rothbraunes Hydrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$), welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst.	2) Ammoniak fällt, aber nicht bei Gegenwart von dessen Salzen, aus den Lösungen der Eisenoxydulsalze das hydratische Oxydul (FeO, HO), welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auflöst.	4) Kohlensaures Ammoniak bringt in Zink-Lösungen einen Niederschlag hervor, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist.	4) Kohlensaures Ammoniak bringt in Manganlösungen einen Niederschlag von weissem, kohlensaurem Manganoxxydul (MnO, CO_2), unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, hervor.	4) Kohlensaures Ammoniak bringt in Nickelösungen einen blassgelb gefärbten Niederschlag hervor, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist.	3) Kohlensaures Ammoniak bringt in den Lösungen dieses Oxydes einen blassrothen Niederschlag hervor, welcher in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist.
		3) Die fixen Alkalien fällen dieses Oxyd aus seinen Lösungen als Hydrat, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.	3) Die fixen Alkalien schlagen aus den Lösungen dieses Oxyduls das Hydrat nieder, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.				
		4) Kohlensaures Ammoniak fällt dieses Oxyd aus seinen Lösungen als Hydrat, wobei Kohlensäure entweicht.	4) Kohlensaures Ammoniak fällt aus den Lösungen des Oxyduls dasselbe als kohlensaures Eisenoxydul (FeO, CO_2), welches in Chlorammonium löslich ist.				

Die fixen kohlensauren Alkalien fällen sämtliche Glieder dieser Gruppe aus ihren Lösungen als Oxyde oder als kohlensaure Salze. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag nicht wieder auf.

Alkalien schlagen die Glieder dieser Gruppe bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Stoffe, wie z. B. Stärke, Zucker, Weinsäure etc., nicht nieder.

der Gegenwart des Eisens oder Mangans herrührt. Beim Zusatz des Aetznatrons zu der ammoniakalischen Lösung, welche die Oxyde des Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks enthalten kann, und beim Kochen wird häufig ein kleiner Niederschlag gebildet, wenn nur Zink gegenwärtig ist. Dies rührt vom kaustischen Alkali her, da es aus der Atmosphäre etwas Kohlensäure absorbirt hat und theilweise in ein kohlen-saures Salz verwandelt wird, welches eine theilweise Fällung des Zinks verursacht.

Besondere Bemerkungen.

1) Thonerde. Diese Substanz findet sich in der Natur sehr häufig. Sie bildet nicht allein die Grundlage des gewöhnlichen Thons, sondern ist ebenfalls ein Hauptbestandtheil mancher Edelsteine. Mit geringen Spuren von Kieselerde und Eisenoxyd bildet sie den Korund, Saphir, Rubin, Diamantspath etc. Als Hydrat ist sie unter den Benennungen Diaspor und Gibbsit bekannt. Mit Kieselerde und Beryllerde verbunden, bildet sie den Smaragd, Beryll, den Euklas und Chrysoberyll. Wenn sie rein ist, so ist sie weiss, aber häufig besitzt sie eine gelbliche Färbung, wenn das Hydrat durch Trocknen erhalten ist. Ihre Salze sind farblos; die löslichen röthen Lackmuspapier und verlieren durch Glühen ihre Säure. Das Schwefelaluminium kann nicht in Berührung mit Wasser existiren, da dasselbe in Thonerde und Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Glüht man Thonerde oder irgend eine ihrer Verbindungen auf Holzkohle vor der Löthrohrflamme, befeuchtet sie alsdann mit einigen Tropfen salpetersauren Kobaltoxyduls und erhitzt sie wieder stark, so nimmt die Masse beim Abkühlen eine blaue Farbe an, welche für Thonerde charakteristisch ist.

2) Chromoxyd. Die Farbe dieses Oxydes ist grün; sein Hydrat ist bläulich graugrün. Die Lösung seiner Salze besitzt eine schön grüne Farbe durch reflectirtes und eine röth-

lich violette durch hindurchgelassenes Licht. Schwefelchrom wird in Berührung mit Wasser in Chromoxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Chromeisen ($\text{FeO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$), welches hauptsächlich in Schweden, im Uralgebirge und in Amerika gefunden wird, gewinnt man dieses Oxyd vorzugsweise.

Wenn Chromoxyd oder irgend eine andere seiner Verbindungen mit salpetersaurem Kali geschmolzen wird, so wird es in ein höheres Oxyd, nämlich Chromsäure, verwandelt, welche, indem sie sich mit dem Kali verbindet, gelbes, chromsaures Kali bildet. Dieser Versuch unterscheidet es zugleich von allen andern Substanzen.

Borax löst Chromoxyd und dessen Salze sowohl in der inneren als auch in der äusseren Löthrohrflamme auf. Das Kügelchen nimmt beim Abkühlen eine smaragd-grüne Farbe an. Ebendenselben Einfluss übt das *Sal microcosmicum* oder Phosphorsalz aus. In den fixen Alkalien ist eine kleine Quantität Chromoxyd bei Gegenwart einer grossen Menge Eisenoxyd gänzlich unlöslich; aber eine geringe Menge von letzterem löst sich leicht auf, wenn eine bedeutende Quantität des ersteren vorhanden ist. Unter diesen Umständen werden die beiden Oxyde am besten durch Schmelzung der mit Salpeter und kohlensaurem Natron gemischten Substanzen und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser getrennt; das chromsaure Kali löst sich in der Flüssigkeit auf, während das Eisenoxyd zurückbleibt.

3) Eisenoxydul. Die Farbe dieses Oxydes ist schwarz; sein Hydrat ist weiss; aber wenn es feuchtes Sauerstoffgas absorbirt, so wird es in Eisenoxyd verwandelt. Die Salze des Oxyduls zeigen diese Farbe nur, wenn sie sehr concentrirt sind. Sie verwandeln blaues Lackmuspapier in rothes, und werden in der Rothglühhitze zersetzt. In Auflösung absorbiren sie Sauerstoff aus der Luft, indem das Oxydul dadurch in Oxyd verwandelt wird, welches aus einer neutralen Lösung sich als ein gelbes basisches Salz absetzt. Oxydirende

Agentien wie Chlor und Salpetersäure bewirken diese Umwandlung schleuniger.

Kaliumeisencyanür bringt in Eisenoxydullösungen einen weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür ($2\text{Cfy}, \text{K}, 3\text{Fe}$) hervor, welcher durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft schnell blau wird.

Kaliumeisencyanid bringt einen schön blau gefärbten Niederschlag von Eisenferridcyanür ($\text{Cfdy} + 3\text{Fe}$) hervor, welches in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist, aber durch Fällung des Eisenoxyds mittelst Kali zersetzt wird.

4) Eisenoxyd. Dieses Oxyd, welches in der Natur häufig verbreitet ist, hat von den Mineralogen den Namen Hämatit erhalten; es ist von bräunlich rother Farbe und unter dem Namen Eisenrost sehr bekannt. Die Salze desselben besitzen gewöhnlich eine röthlich gelbe Farbe. Die löslichen neutralen Salze der Mineralsäuren röthen Lackmuspapier und werden durch Erhitzen zersetzt.

Lösliche Sulfocyanide ertheilen den neutralen und sauern Lösungen von Eisenoxydsalzen eine intensive blutrothe Farbe.

Kaliumeisencyanür schlägt sogar aus sehr verdünnten Lösungen einen schön blauen Niederschlag von Eisen-Ferrocyanid (Berlinerblau, $\text{Cfy}_3, \text{Fe}_4$) nieder, welches in Säuren löslich ist, aber durch Kali zersetzt wird.

Kaliumeisencyanid oder Ferridcyankalium färbt die Lösung mehr dunkelbraun, wenn viel Eisenoxyd vorhanden ist; sind jedoch nur Spuren gegenwärtig, so macht es die Lösung wieder grün. In keinem Falle liefert eine Lösung von Eisenoxyd einen Niederschlag mit diesem Reagens*).

Die Ferrocyanide werden durch Mineralsäuren zersetzt, indem sie grün gefärbte Lösungen bilden. Bei der Prüfung auf Eisen in sauren Lösungen ist es daher nothwendig, die-

*) Schwefelcyankalium färbt die neutralen und schwach sauren Eisenoxydlösungen intensiv blutroth. D. Ueb.

sen Irrthum durch vorsichtigen Zusatz von einem essigsauren Alkali zu vermeiden.

5) Zinkoxyd. Die Farbe dieses Oxyds ist weiss, wird aber beim Erhitzen gelb, indem es beim Abkühlen seine ursprüngliche Farbe wieder gewinnt. — Die Zinkoxydsalze sind farblos. Die löslichen röthen Lackmuspapier und werden durch die Hitze zersetzt. Die vorzüglichsten Mineralien dieses Metalls sind wasserfreie kohlensaure Salze (Galmei ZnO , CO_2) und Schwefelverbindungen (Zinkblende, ZnS).

Werden die Zinkverbindungen mit kohlensaurem Natron auf Kohle in die innere Löthrohrflamme gebracht, so erhält man metallisches Zink, welches sich verflüchtigt und beim Durchgehen durch die Oxydationsflamme wieder in Oxyd verwandelt wird. Die Holzkohle überzieht sich mit diesem Oxyd, welches, so lange es heiss ist, gelb aussieht, und beim Erkalten die weisse Farbe annimmt.

Wenn eine Verbindung des Zinks mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und der äusseren Löthrohrflamme ausgesetzt wird, so erhält die Masse eine schön grüne Färbung.

6) Manganoxydul. Zahlreiche Oxyde des Mangans existiren als natürliche Producte, und eine noch beträchtlichere Anzahl kann auf künstlichem Wege dargestellt werden. Die einzige, in diesem Werke behandelte, ist die erste oder niedrigste Verbindung des Sauerstoffs mit Mangan (Oxydationsstufe des Mangans). Alle übrigen werden in diesen Zustand zurückgeführt, wenn man ihren Lösungen Schwefelwasserstoff oder irgend ein anderes reducirendes Agens zusetzt. Dieses Oxyd ist von grünlich grauer Farbe und sein Hydrat ist weiss. Beide färben sich jedoch, der Luft ausgesetzt, braun, indem sie in höhere Oxyde verwandelt werden. Seine Salze haben eine blassrothe Farbe und werden in der Hitze zersetzt. Die reichste Quelle des Mangans ist das Oxyd, welches in verschiedenen Formen in der Natur vorkommt. Die geringste Menge Mangan kann man in einer Verbindung entdecken, wenn man sie in Verbindung mit

kohlensaurem Natron und einer kleinen Quantität salpetersaurem Kali in dem Oehr des Platinadrahtes in der äusseren Löthrohrflamme schmilzt; es wird alsdann mangansaures Natron (NaO, MnO_3), welches von bläulich grüner Farbe ist, erzeugt.

7) Nickeloxydul. Die Farbe dieses Oxydes ist grau und die des Hydrates ist grün. Seine Salze behaupten ebenfalls diese letztere Farbe, ausgenommen, wenn sie wasserfrei sind; in diesem Zustande sind sie meistens gelb. Die löslichen Salze röthen Lackmuspapiere und werden in der Rothglühhitze zersetzt. Die hauptsächlichsten Mineralien dieses Metalls sind der Arseniknickel (Weissnickelkies NiAs) und der Nickelglanz ($\text{NiS}_2 + \text{NiAs}_2$).

Cyankalium fällt aus den Nickellösungen einen gelblich grünen Niederschlag von Cyannickel (NiCy), welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst, indem ein Doppelsalz von Cyannickel und Cyankalium ($\text{NiCy} + \text{KCy}$) gebildet wird. Beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure zu einer Lösung dieses Doppelsalzes wird Cyannickel wieder gefällt, während das Cyankalium sich zersetzt, indem Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben wird. Nickeloxydul und seine Verbindungen ertheilen der Boraxperle in der äussern Löthrohrflamme eine röthlich gelbe Färbung; der Zusatz von Salpeter verändert die Farbe in eine bläulich purpurne.

8) Kobaltoxydul. Die Farbe dieses Oxydes ist grau und die seines Hydrates ist blassroth. Die Kobaltsalze, wenn wasserfrei, sind blau, im hydratischen Zustande aber roth. Ihre Lösungen behaupten diese Farbe sogar, wenn sie sehr verdünnt sind. Die löslichen Salze röthen Lackmuspapier und werden in der Hitze zersetzt. Das hauptsächlichste Mineral dieses Metalls ist der Glanzkobalt ($\text{CoAs}_2 + \text{CoS}$).

Cyankalium bringt in Kobaltlösungen einen bräunlich gelben Niederschlag von Cyankobalt (CoCy) hervor, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder auflöst;

aus dieser Lösung wird er aber beim Zusatz von Säuren nicht wieder gefällt.

Die Kobaltverbindungen ertheilen der Boraxperle in beiden Löthrohrflammen eine schön blaue Farbe, welche sehr charakteristisch ist*).

*) Ist kein Chromoxyd vorhanden, so erkennt man auf eine sichere Weise die Thonerde dadurch, dass das Hydrat derselben in Kali- und Natronhydrat gelöst wird und dass dasselbe aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium wieder gefällt wird. — Chromoxyd giebt sich schon durch die Farbe der Lösung und durch die Reaction mit Phosphorsalz zu erkennen. Es ist daher für die Erkennung der Thonerde wichtig, das Chromoxyd zuvor abzuscheiden, welches am besten dadurch geschieht, dass man die zu untersuchende Masse mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron schmilzt, wodurch alsdann alles Chromoxyd in Chromsäure verwandelt wird, welche sich in Verbindung mit dem Alkali (als chromsaures Natron) in Wasser auflöst. — Ausser den Löthrohrversuchen ist zur Charakteristik der Chromoxydverbindungen in Lösung ihr Verhalten gegen fixe Alkalien hervorzuheben, wiewohl auch ihre Farbe schon keinen Zweifel zulässt, wenn Schwefelwasserstoffgas keine Veränderungen hervorbringt, da in den grünen Lösungen anderer Oxyde durch dieses Reagens eine Fällung hervorgebracht wird. — Unter den für die Eisenoxyd- und Eisenoxyde angegebenen sehr charakteristischen Reagentien ist für die ersteren Ferridcyankalium und für die letzteren Kaliumeisencyanür oder noch besser Schwefelcyankalium ganz besonders empfindlich. Die Anwendung dieser Reagentien ist daher auch vorzugsweise dann zur Erkennung dieser Oxyde zu empfehlen, wenn beide neben einander vorkommen. — Die Zinkoxydverbindungen lassen sich durch ihr Verhalten gegen die Einwirkung des Feuers und in Auflösung durch das gegen die fixen Alkalien sehr gut erkennen. — Mangan ist namentlich durch die erwähnten Löthrohrproben und das Verhalten gegen Schwefelammonium charakterisirt. — Die Anwesenheit des Nickels wird durch Cyankalium sicher dargethan, wiewohl auch die Löthrohrversuche und die Einwirkung der Alkalien auf nassem Wege (der apfelgrüne Niederschlag) besonders eigenthümlich sind. — Die schöne blaue Farbe, welche die Kobaltverbindungen im trockenen Zustande der Boraxperle ertheilen, unterscheidet dieselben von den bisher genannten Gliedern; aber auch das Verhalten gegen Cyankalium und gegen Alkalien ist sehr charakteristisch. — Will man Eisenoxyd von den vier letzten Gliedern dieser Gruppe trennen, so wählt man zu dessen Fällung entweder Ammoniak oder noch zweckmässiger kohlensauren Baryt. — Manganoxydul trennt man auf eine entsprechende Weise von Zinkoxyd, Nickel-

Die folgenden Salze, welche in neutralen und alkalischen Lösungen unlöslich sind, werden neben den Gliedern dritter Gruppe gefällt, wenn das Filtrat von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlag durch Ammoniak*) neutralisirt wird.

Phosphorsaure Thonerde, die phosphorsauren Salze von Eisen und die phosphorsauren Salze der alkalischen Erden mit Ausnahme der oxalsauren Talkerde.

Phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen die Reagentien auf dieselbe Weise wie reine Thonerde, ausgenommen dass sie in Essigsäure unlöslich ist, während die reine Thonerde sich darin löst.

Die Gegenwart der Phosphorsäure, wenn sie mit der Thonerde verbunden ist, kann nach der folgenden Methode entdeckt werden.

Nachdem man die Thonerdeverbindung in einer kleinen Quantität Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, muss Weinsäure und dann Ammoniak im Ueberschuss hinzugesetzt werden. Bildet sich beim Zusatz von schwefelsaurer Talkerde zu dieser Lösung ein Niederschlag, so ist Phos-

oxydul und Kobaltoxydul durch Behandeln der gefällten Schwefelmetalle mit etwas verdünnter Essigsäure, welche das Schwefelmangan auflöst und die übrigen ungelöst lässt. Aus der essigsauren Lösung erhält man sodann durch Fällung mit Kalihydrat die geringste Menge Mangan als Oxydhydrat, welches getrocknet sich durch Löthrohrversuche erkennen lässt. — Zink wird vom Kobalt und Mangan leicht getrennt, wenn man die Schwefelmetalle dieser drei Glieder mit Salzsäure behandelt, da sich das Schwefelzink darin auflöst. — Kobalt lässt sich, wenn es mit dem Nickel zusammen vorkommt, durch die Löthrohrversuche erkennen. Nickel wird aber auf eine entsprechende Weise durch sein Verhalten gegen Cyankalium neben dem Kobalt erkannt, indem das in Cyankalium lösliche Cyannickel aus der Lösung durch Säuren gefällt, das Cyankobalt auf diese Weise aber nicht abgeschieden wird. D. Ueb.

*) Der Schüler wird wohl thun, diese Abtheilung der Gruppe so lange wegzulassen, bis er einige Uebung in der Entdeckung einfacher Verbindungen von Säuren und Basen erlangt hat.

phorsäure vorhanden. Ist die Quantität der vorhandenen Säure gering, so wird der Niederschlag erst bis nach Umlauf von einiger Zeit erscheinen; die Bildung desselben wird jedoch überhaupt durch Schütteln sehr befördert.

Phosphorsaures Eisen verhält sich gegen Reagentien ebenso als das Oxyd, ausgenommen, dass es in Essigsäure unlöslich ist, in welcher das letztere sich ganz auflöst. Schwefelammonium zersetzt das phosphorsaure Eisen, indem das Metall im geschwefelten Zustande niederfällt, während die Säure in Verbindung mit Ammoniak zurückbleibt. Die Phosphorsäure wird daher in dem Filtrat und nicht im Niederschlag aufgesucht, wenn Schwefelammonium als Fällungsmittel angewandt worden ist. Zur Entdeckung der Phosphorsäure kann dieselbe Methode angewandt werden, wenn sie mit Eisen verbunden ist, wie sie angewandt wird, wenn diese Säure mit der Thonerde in Verbindung ist.

Phosphorsaurer Kalk (Knochenerde $3\text{CaO}, \text{PO}_5$) ist in Essigsäure löslich. Dieses Salz kann auf verschiedenen Wegen zersetzt werden, und zwar sind es die folgenden, welche man am meisten in der qualitativen Analyse anwendet. 1) Löse das phosphorsaure Salz in einer kleinen Quantität Chlorwasserstoffsäure auf, füge der Lösung essigsaures Kali hinzu und dann einige Tropfen Eisenchlorid. Phosphorsaures Eisen wird niedergeschlagen werden, während der Kalk neben dem Ueberschuss des angewandten Eisenchlorids in Lösung bleibt. Um den Kalk zu entdecken, fälle das Eisen durch Schwefelammonium und setze dem Filtrat Oxalsäure hinzu; wird alsdann ein Niederschlag hervorgebracht, so ist Kalk gegenwärtig. 2) Löse das phosphorsaure Salz in einer kleinen Quantität Salpetersäure auf, setze zu der Lösung salpetersaures Quecksilberoxydul und dann Ammoniak ein wenig im Ueberschuss; phosphorsaures Quecksilber mit einem Ueberschuss von Quecksilberoxyd wird niedergeschlagen werden, während der Kalk in Lösung bleibt, aus welcher er beim Zusatz von Oxalsäure niedergeschlagen

wird. Koche den aus phosphorsaurem Quecksilber und Quecksilberoxyd bestehenden (gemischten) Niederschlag in Schwefelammonium; filtrire und setze hinzu: Chlorammonium und schwefelsaure Talkerde; wird dann ein Niederschlag hervorgebracht, so beweist dieser die Gegenwart von Phosphorsäure. Die obigen Bemerkungen über den phosphorsauren Kalk gelten auch für das correspondirende Salz des Baryts, Strontians und der Talkerde.

Oxalsaurer Kalk ist in Essigsäure unlöslich. Durch Glühen wird dieses Salz, wie alle übrigen oxalsauren Salze, zersetzt, indem ein kohlensaures Salz zurückbleibt. Um die Oxalsäure vom Kalk zu trennen, setze einer salpetersauren Lösung dieses Salzes salpetersaures Quecksilberoxydul hinzu. Oxalsaures Quecksilber fällt nieder, während der Kalk als salpetersaure Verbindung neben einem Ueberschuss des angewandten salpetersauren Quecksilberoxyduls in Lösung bleibt. Um den Kalk zu entdecken, fälle das Quecksilber durch Ammoniak und setze dem Filtrat Oxalsäure hinzu. Oxalsaures Quecksilberoxydul wird durch Kochen in Schwefelammonium zersetzt, indem das Metall als Schwefelverbindung niederfällt, während die Säure in Verbindung mit Ammoniak zurückbleibt, aus welcher Lösung es auf Zusatz eines löslichen Kalksalzes entdeckt werden kann. Ebendasselbe gilt für das correspondirende Salz des Baryts und Strontians.

Wenn die in dieser Abtheilung enthaltenen unlöslichen Salze zu suchen sind, so muss das Filtrat von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage, nachdem es zur Austreibung des Ueberschusses an jenem Gase gekocht worden, durch Ammoniak wieder alkalisch gemacht, und der hervorgebrachte Niederschlag nach Tafel V geprüft werden, während Zink, Mangan, Nickel und Kobalt aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Schwefelammonium niederfallen müssen.

Die folgenden Vorsichtsmassregeln müssen bei der Analyse dieser Abtheilung beachtet werden.

Vor dem Auflösen des durch Ammoniak hervorgebrachten

Tafel V.

Durch Ammoniak in dem Schwefelwasserstoff-Filtrate hervorgebrachter Niederschlag.

Löse in siedender Chlorwasserstoffsäure. — Setze einen Ueberschuss von Aetznatron in der Kälte hinzu.

Filtrat.		Niederschlag.	
Chromoxyd, Thonerde, phosphorsaure Thonerde. Koche eine Zeit lang.		Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd, und wenn in Verbindung mit Oxalsäure oder Phosphorsäure: Baryt, Strontian, Kalk; auch Talkerde, wenn in Verbindung mit Phosphorsäure. Löse ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, alsdann setze Weinsäure und endlich Ammoniak in Ueberschuss hinzu.	
Filtrat.	Niederschlag:	Filtrat.	Niederschlag.
Thonerde, phosphorsaure Thonerde. Setze Essigsäure im Ueberschuss hinzu.	Chromoxyd.	Eisenchlorid, phosphorsaures Eisenoxyd. Theile die Lösung in zwei Theile.	Phosphorsaure und oxalsäure Salze alkalischer Erden. Befreie den Niederschlag gänzlich von Chlorwasserstoffsäure durch Waschen. Löse in Salpetersäure und setze salpetersaures Quecksilberoxydul hinzu.
Filtrat.	Niederschlag.	Filtrat.	
Thonerde. Setze phosphorsaures Natron hinzu.	Phosphorsaure Thonerde.	Dem einen Theile setze Essigsäure hinzu, bis die Lösung eine saure Reaction besitzt; alsdann setze Kalium - Eisencyanür hinzu.	Wenn Eisen gefunden wurde, so setze dem andern Theile Chlorammonium und schwefelsaure Talkerde hinzu.
Niederschlag. Phosphorsaure Thonerde.		Wird ein blauer Niederschlag gebildet, so beweist dieser die Gegenwart von Eisen.	Wenn nach dem Schütteln der Flüssigkeit ein Niederschlag gebildet wird oder nach einigem Stehenlassen, so beweist dies die Gegenwart von Phosphorsäure.
		Anmerk. Um sich zu überzeugen, ob irgend etwas unverbunden mit Phosphorsäure vorhanden war, setze der ursprünglichen Lösung essigsaures Natron hinzu; filtrire und setze Kaliumeisencyanür hinzu. Entsteht ein blauer Niederschlag, so existirte nicht alles Eisen als phosphorsaures darin.	
		Filtrat.	Niederschlag.
		Baryt, Strontian, Kalk und Talkerde. Prüfe das Filtrat auf alkalische Erden, nach der schon angegebenen Methode.	Baryt, Strontian oder Kalk, ursprünglich mit Oxalsäure in Verbindung und die phosphorsäuren Salze alkalischer Erden nebst dem überschüssigen salpetersauren Quecksilberoxydul. Setze Ammoniak im geringen Ueberschuss hinzu.
		Phosphorsaures Quecksilberoxydul nebst dem Ueberschuss an Quecksilberoxydul. Koche den Niederschlag in Schwefelammonium; filtrire und setze zu dem Filtrat Chlorammonium u. schwefelsaure Talkerde. Wenn ein Niederschlag nach dem Schütteln der Flüssigkeit und Stehenlassen gebildet wird, so beweist dieser Phosphorsäure.	Oxalsaures Quecksilber.—Bestätige die Gegenwart der Oxalsäure durch Kochen d. Quecksilberniederschlages in Schwefelammonium; filtrire und setze zu dem Filtrat schwefelsaure Kalkerde. Wenn ein Niederschlag gebildet wird, welcher in Essigsäure unlöslich ist, so beweist dieser die Gegenwart von Oxalsäure.

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

Niederschlag muss derselbe durch Waschen von jeder Spur jenes Reagens' völlig befreit werden. Häufig erscheint ein kleiner Niederschlag nach dem Sieden der Aetznatronlösung, wenn Chromoxyd abwesend ist; die Gegenwart dieses Gliedes muss also in allen Fällen durch andere Proben bestätigt werden. Thonerde und phosphorsaure Thonerde werden zuweilen vom Operator übersehen, wenn er versäumt, Essigsäure im Ueberschuss zuzusetzen. Der durch Aetznatron hervorgebrachte Niederschlag muss, nachdem er gut ausgewaschen worden ist, in einer möglichst geringen Quantität Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, und zu dieser Lösung muss darauf Weinsäure und endlich Ammoniak im Ueberschuss gesetzt werden; die Lösung muss nach dem Zusatze dieser Reagentien geschüttelt werden und Zeit für die Abscheidung des Niederschlags haben. Bei der Prüfung auf Phosphorsäure in der ammoniakalischen Lösung wird oft beim Zusatz von schwefelsaurer Talkerde ein Niederschlag gebildet, wenn Phosphorsäure abwesend ist. Um den phosphorsauren Niederschlag von diesem zu unterscheiden, muss der hervorgebrachte Niederschlag in Weinsäure gelöst und Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt werden. Wenn, nachdem die Flüssigkeit geschüttelt worden und stehen gelassen, sich wieder ein Niederschlag zeigt, so muss dieser von der Gegenwart von Phosphorsäure herrühren. Der durch Ammoniak in der Weinsäurelösung hervorgebrachte Niederschlag muss gut ausgewaschen werden, bis jede Spur von Chlorwasserstoffsäure entfernt ist, bevor man ihn in verdünnter Salpetersäure löst. Beim Zusatz von salpetersaurem Quecksilber zur salpetersauren Lösung wird gewöhnlich, sogar bei der Abwesenheit von Oxalsäure, eine geringe Trübung hervorgebracht, welche davon herrührt, dass die Salpetersäure eine kleine Spur Chlor enthält. Wenn Substanzen geprüft werden, deren Natur hinreichend beweist, dass phosphorsaurer und oxalsaurer Baryt und Strontian abwesend sein müssen, wie z. B. beim natürlichen und künstlichen Dünger, Boden etc., so kann eine

einfachere Methode als die in Tafel V gegebene zur Trennung des oxalsauren Kalks, phosphorsauren Kalks und phosphorsauren Talkerde von einander angewandt werden. Nachdem sie von allen übrigen Substanzen getrennt worden sind, löse man den durch Ammoniak in der Weinsäurelösung hervorgebrachten Niederschlag in einer kleinen Quantität Chlorwasserstoffsäure auf und setze zu dieser Lösung essigsaures Natron im Ueberschuss. Oxalsaurer Kalk, wenn er gegenwärtig ist, wird gefällt werden, während die phosphorsauren Salze von Kalk und Talkerde in der Lösung bleiben werden. Filtrire und setze zu dem Filtrat Oxalsäure, welche den Kalk, welcher ursprünglich als phosphorsauer vorhanden war, als oxalsauren fällt. Phosphorsaure Talkerde wird aus dem Filtrat beim Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss niedergeschlagen werden.

Vierte Gruppe.

Zinnoxidul. Zinnoxid. Antimonoxid. Arsenige Säure. Arseniksäure. Goldoxid. Platinoxid.

Sämmtliche Glieder dieser Gruppe besitzen in einem grössern oder geringern Grade den Charakter von Säuren. Arsenige und Arseniksäure sind in Wasser löslich, die übrigen sind unlöslich, und zwar nicht allein in Wasser, sondern ebenfalls in Salpetersäure; dagegen sind alle in concentrirter Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. Im geschwefelten Zustande oder als Schwefelverbindungen verhalten sie sich gegen die verschiedenen Reagentien auf folgende Weise: Das einfache und zweifache Schwefelzinn nebst dem Schwefelantimon sind in Salpetersäure unlöslich, lösen sich aber leicht in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf; da hingegen sind sulfarsenige und Sulfarsenik-Säure in Chlorwasserstoffsäure unlöslich, aber in concentrirter Salpetersäure

leicht löslich. Diese verschiedenen Schwefelverbindungen lösen sich in Alkalien und Schwefelalkalien rasch auf, werden jedoch aus diesen Lösungen beim Zusatz von irgend einer Säure im Ueberschuss wieder unverändert gefällt. Die Schwefelverbindungen von Gold und Platin sind sowohl in Chlorwasserstoffsäure als auch in Salpetersäure unlöslich, aber leicht löslich in Königswasser (einer Mischung von beiden Säuren). Sie lösen sich auch schwierig in Alkalien und Schwefelalkalien auf.

Da Gold und Platina selten bei der gewöhnlichen Analyse vorkommen und da manche ihrer Eigenschaften sie vollkommen von den übrigen Gliedern unterscheiden, so musste es vorgezogen werden, die Gruppe in Abtheilungen zu bringen. Die erste Abtheilung umfasst die Oxyde des Zinns, Antimons und Arsens; die zweite die des Goldes und Platinas.

Erste Abtheilung.

Der durch das allgemeine Fällungsmittel (Schwefelwasserstoff) hervorgebrachte Niederschlag muss, nachdem er gut ausgewaschen worden, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt werden. Beide Schwefelungsstufen des Arsens werden, da sie in jenem Reagens löslich sind, in die Lösung eingehen, während die Schwefelverbindungen von Antimon und Zinn, da sie unlöslich sind, ungelöst bleiben werden. Die Lösung muss von den unlöslichen Schwefelverbindungen durch Filtration getrennt werden. Wird ein gelber Niederschlag nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu dem Filtrat hervorgebracht, so müssen ein oder beide Schwefelverbindungen des Arsens vorhanden sein. Die Substanz, welche in kohlensaurem Ammoniak unlöslich war, muss, nachdem sie gut getrocknet worden, mit drei Theilen salpetersauren Ammoniaks*) gemischt und

*) Wenn der Niederschlag so gering ist, dass wenig oder nichts vom Filtrum losgemacht werden kann, so muss man den Niederschlag sammt

die Mischung in kleinen Portionen in einen Porzellantiegel gebracht werden, welcher zwei Theile salpetersaures Ammoniak im geschmolzenen Zustande enthält. Nachdem alles Rauchen aufgehört hat, muss man den Rückstand kurze Zeit hindurch glühen und dann erkalten lassen.

Der Rückstand muss darauf mit einer gesättigten Lösung von Weinsäure erhitzt werden. Wird alles aufgelöst, so kann nur Antimonoxyd gegenwärtig sein, bleibt aber ein in Weinsäure ungelöster Theil zurück, so zeigt dieser die wahrscheinliche Gegenwart von Zinn an. Bei unvollkommener Lösung muss die Flüssigkeit filtrirt und zu dem Filtrat Chlorwasserstoffsäure und alsdann Schwefelwasserstoff gesetzt werden; entsteht ein orangerother Niederschlag, so ist Antimonoxyd vorhanden. Die in Weinsäure unlösliche Substanz muss auf Zinn durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Cyankalium geprüft werden, wie unter den besonderen Bemerkungen über das Oxyd dieses Metalls angegeben worden.

Folgende Vorsichtsmassregeln sind beim Analysiren dieser Gruppe zu beachten.

Der gemischte Niederschlag muss in einer Probirrhöhre nur einige Secunden hindurch mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak*) geschüttelt und dann schnell filtrirt werden. Ist auch nur eine kleine Spur von Arsen vorhanden, so wird die Lösung des kohlensauren Ammoniaks beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure einfach eine schwach gelbe Färbung annehmen, indem sich kein entschiedener Niederschlag bildet. Ist Arsenik gegenwärtig, so muss die ursprüngliche Lösung geprüft werden, um sich zu überzeugen, in welchem Zustande es vorhanden ist, ob als arsenige oder Arseniksäure.

dem Filtrum, in kleine Stücken zerschnitten, mit dem salpetersauren Ammoniak mischen und dann in den Tiegel werfen.

*) Nach Blyth muss die verdünnte Lösung durch Auflösen einer Unze festen kohlensauren Ammoniaks in zwölf Unzen Wasser bereitet werden.

Tafel VI.

Verhalten der Glieder vierter Gruppe gegen besondere Reagentien.

Die durch Schwefelwasserstoff (HS) niedergeschlagenen Schwefelmetalle dieser Glieder sind in Schwefelammonium, überhaupt in Schwefelalkalien löslich.

Glieder erster Abtheilung.					Glieder zweiter Abtheilung.	
Zinnoxidul (SnO).	Zinnoxid (SnO ₂).	Antimonoxyd (SbO ₃).	Arsenige Säure (AsO ₃).	Arseniksäure (AsO ₅).	Goldoxyd (AuO ₃).	Platinoxyd (PtO ₂).
1) Das durch Schwefelwasserstoff aus neutralen und sauren Lösungen gefällte Schwefelzinn (Zinnsulfür (SnS)) ist dunkelbraun. 2) Schwefel - Ammonium fällt ebenso. 3) Ammoniak und Kali, sowie deren kohlen-saure Verbindungen fällen weisses voluminöses Zinnoxidulhydrat, in überschüssigem Kali löslich. 4) Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür. 5) Goldchlorid bringt einen purpur-nen Niederschlag hervor.	1) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen weisses, flockiges Zinnsulfid (SnO₂), welches bei überschüssigem Reagens etwas mattgelb erscheint. 2) Kali, Ammoniak und deren kohlen-sauren Salze fällen weisses Zinnoxidhydrat, in überschüssigem Kali leicht löslich. 3) Ueber das Verhalten vor dem Löthrohr siehe die besonderen Bemerkungen.	1) Das durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen gefällte Schwefelantimon (Antimonsulfür SbS₃) ist orangeroth. 2) Schwefel - Ammonium fällt ebenso. 3) Aetzalkalien und kohlen-saures Ammoniak fällen weisses voluminöses Antimonoxyd. 4) Metallisches Zink scheidet aus den Lösungen, keine freie Salpetersäure enthaltend, metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab.	1) Das durch HS niedergeschlagene arsenige Sulfid (AsS₃) ist lebhaft gelb und löst sich in kohlen-sauren Alkalien. 2) Schwefel - Ammonium bewirkt dieselbe Fällung. 3) Salpetersaures Silberoxyd fällt gelb. 4) Schwefelsaur. Kupferoxyd erzeugt einen gelbgrünen Niederschlag. NB. Löthrohrversuche mit Arsenikverbindungen siehe in den besondern Bemerkungen.	1) Schwefelwasserstoff bringt in sauren Lösungen einen gelben Niederschlag von Arsensulfid (AsS₅) hervor. 2) Schwefel - Ammonium verwandelt in neutralen und alkalischen Lösungen die Arsen-säure in Arsensulfid, welches als Arsensulfid - Schwefelammonium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Säure wird aber Arsensulfid abgeschieden. 3) Salpetersaures Silberoxyd fällt rothbraun. 4) Schwefelsaur. Kupferoxyd fällt bläulich grün.	1) Das durch HS hervorgebrachte Schwefelgold (AuS₃) ist schwarz. 2) Ammoniak bringt in sauren Lösungen gelbe Niederschläge von Goldoxyd - Ammoniak hervor. 3) Zinnchlorür fällt purpurroth. 4) Eisenoxydul - Salze reduciren das Goldchlorid zu metallischem Golde, welches sich als feines braunes Pulver abscheidet. 5) Schwefel - Ammonium fällt wie HS.	1) Das durch HS gefällte Schwefelplatin (PtS₂) ist schwarzbraun. 2) Kali und Ammoniak erzeugen in mit ein wenig Salzsäure vermischten Platinlösungen gelbe, krystallinische, in Säuren unlösliche Niederschläge, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflösen. 3) Zinnchlorür bewirkt in Folge einer Reduction eine dunkelbraunrothe Färbung. 4) Schwefel - Ammonium fällt wie HS.

Description of the sample	
Total sample	
Sample 1	
Sample 2	
Sample 3	
Sample 4	
Sample 5	
Sample 6	
Sample 7	
Sample 8	
Sample 9	
Sample 10	
Sample 11	
Sample 12	
Sample 13	
Sample 14	
Sample 15	
Sample 16	
Sample 17	
Sample 18	
Sample 19	
Sample 20	
Sample 21	
Sample 22	
Sample 23	
Sample 24	
Sample 25	
Sample 26	
Sample 27	
Sample 28	
Sample 29	
Sample 30	
Sample 31	
Sample 32	
Sample 33	
Sample 34	
Sample 35	
Sample 36	
Sample 37	
Sample 38	
Sample 39	
Sample 40	
Sample 41	
Sample 42	
Sample 43	
Sample 44	
Sample 45	
Sample 46	
Sample 47	
Sample 48	
Sample 49	
Sample 50	
Sample 51	
Sample 52	
Sample 53	
Sample 54	
Sample 55	
Sample 56	
Sample 57	
Sample 58	
Sample 59	
Sample 60	
Sample 61	
Sample 62	
Sample 63	
Sample 64	
Sample 65	
Sample 66	
Sample 67	
Sample 68	
Sample 69	
Sample 70	
Sample 71	
Sample 72	
Sample 73	
Sample 74	
Sample 75	
Sample 76	
Sample 77	
Sample 78	
Sample 79	
Sample 80	
Sample 81	
Sample 82	
Sample 83	
Sample 84	
Sample 85	
Sample 86	
Sample 87	
Sample 88	
Sample 89	
Sample 90	
Sample 91	
Sample 92	
Sample 93	
Sample 94	
Sample 95	
Sample 96	
Sample 97	
Sample 98	
Sample 99	
Sample 100	

Besondere Bemerkungen.

Zinnoxydul (SnO). Dieses Oxyd ist schwarz und sein Hydrat weiss. Salpetersäure und salpetersaure Salze verwandeln es in Zinnoxyd. — Die Zinnoxydulsalze sind farblos und werden durch Erhitzen zersetzt. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmuspapier und werden durch viel Wasser in lösliche saure und unlösliche basische Salze zersetzt. Der Zusatz von Wasser zu den Zinnoxydulsalzen bringt daher eine milchichte Beschaffenheit hervor, wie sie beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erscheint. Schwefelzinn (Zinnsulfür SnS) ist von dunkelbrauner Farbe.

Da Alkalien und ihre kohlsauren Salze schlagen aus den Lösungen des Oxyds das Hydrat (SnO, HO) nieder, welches in den Lösungen der fixen Alkalien leicht löslich, aber in Ammoniak und den alkalischen kohlsauren Salzen unlöslich ist.

Alle Zinnoxydulsalze sind mächtig reducirende Agentien, wegen der grossen Affinität, welche sie für eine angemessene Menge Sauerstoff haben. Manche metallische Oxyde, so wie die Oxyde des Goldes, Silbers und Quecksilbers, werden bei ihrer Gegenwart auf den metallischen Zustand reducirt, während andere Oxyde, so wie das Eisenoxyd und Kupferoxyd, zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt werden.

Goldchlorid bringt in den Lösungen der Zinnoxydulsalze, welche eine geringe Quantität freier Salpetersäure enthalten, einen schön purpurnen Niederschlag hervor. *)

Zinnoxyd (SnO_2). Dieses Oxyd ist hell strohgelber Farbe und sein Hydrat ist weiss. Salpetersäure verwandelt metallisches Zinn und dessen Oxydul in Zinnoxydhydrat, welches sich in Gestalt eines weissen Pulvers absetzt. Eben-

*) Versetzt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Zinnoxydullösung (oder Zinnchlorürlösung), so dass ein Ueberschuss vorhanden ist, so wird die Zinnverbindung dem Quecksilbersalz die Hälfte des Chlors entziehen und dadurch ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür entstehen.

falls wird Zinnoxid aus den Zinnoxidulsalzen nach dem Zusatz von Aetznatron niedergeschlagen. Diese Hydrate, obgleich ihre Zusammensetzung eine und dieselbe ist, sind in ihren chemischen Eigenschaften vollkommen verschieden. Das eine durch Einwirkung von Salpetersäure gebildete ist sowohl in Säuren, als auch in fixen Alkalien unlöslich; das andere ist dagegen in diesen Reagentien löslich.

Diese Modificationen sind fähig in einander umgebildet zu werden; die unlösliche wird durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien löslich gemacht und die lösliche durch Glühen in die unlösliche Form verwandelt.

Zinnsulfid (SnS_2) ist von gelber Farbe. Das gewöhnliche Mineral dieses Metalls ist ein Oxyd, nämlich der sogenannte Zinnstein (SnO_2).

Die Alkalien und ihre kohlensauren Salze fällen aus den Lösungen der Zinnoxidsalze das Hydrat, welches in den fixen Aetzalkalien löslich, aber in Ammoniak und den alkalischen kohlensauren Salzen unlöslich ist*).

Wenn Oxyd- oder Oxydulverbindungen des Zinns mit gleichen Theilen kohlensauren Natrons und Cyankaliums gemischt und die gemischte Masse auf die Kohle in die innere Löthrohrflamme gebracht wird, so erhält man dehnbare Metallkörner von Zinn, ohne Beschlag auf der Kohle**).

Antimonoxyd (SbO_3). Dieses Oxyd kommt immer in der Form von weissen krystallinischen Nadeln oder als ein grauweisses Pulver vor, welche die eine oder die andere dieser Gestalten je nach seiner Bereitungsweise annimmt. Es schmilzt in Rothglühhitze und verflüchtigt sich, einer höhern Temperatur ausgesetzt, unverändert. Die Löslichkeit dieses

*) Metallisches Zink fällt bei Gegenwart freier Salzsäure metallisches Zinn in grauen Blättchen; ist aber freie Säure nicht vorhanden, so fällt dasselbe weisses Oxydhydrat. D. Ueb.

**) Bei starkem Erhitzen der Metallkörner überzieht sich jedoch die Kohle mit weissem Zinnoxid. D. Ueb.

Oxydes in Weinsäure unterscheidet es von den übrigen Gliedern dieser Gruppe. Mit salpetersauren Salzen geschmolzen wird es in ein höheres Oxyd (Antimonsäure, Sb O_5) verwandelt. — Einige der Antimonsalze werden durch Glühen zersetzt und andere verflüchtigen sich unverändert. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmuspapier. Behandelt man sie mit einer beträchtlichen Menge Wasser, so zersetzen sie sich in lösliche Säure und unlösliche basische Salze. In dieser Hinsicht gleichen sie den Wismuthsalzen, ausgenommen, dass die unlöslichen basischen Antimonsalze sich in Weinsäure auflösen, während die correspondirenden Wismuthsalze unlöslich sind. Antimonsulfür (Sb S_3) ist von orangerother Farbe. Das wichtigste Mineral ist das Schwefelantimon.

Die Alkalien und kohlensauren Salze fällen aus Antimonlösungen einen voluminösen Niederschlag von Antimonoxyd, welches in fixen Aetzalkalien und den alkalischen kohlensauren Salzen löslich, aber in Ammoniak unlöslich ist.

Wenn Antimonverbindungen, mit Soda und Cyankalium gemischt, auf Kohle gebracht, der Reductionsflamme des Löthrohrs ausgesetzt werden, so bilden sich spröde Körner von metallischem Antimon, mit einem weissen Oxydbeschlag auf der Kohle.

Arsenige Säure (As O_3). Es giebt zwei Varietäten dieser Säure, welche sich rücksichtlich ihres physikalischen Charakters und der chemischen Eigenschaften gänzlich unterscheiden. Die eine wird wegen ihres Aussehens die glasartige und die andere die milchweisse Varietät genannt; erhitzt verflüchtigen sie sich in geruchlosen Dämpfen. Beide Arten sind in heissem Wasser leichter löslich, als in kaltem. Diese Säure ist ausserordentlich giftig, und wird, da sie gänzlich geruchlos, fast geschmacklos und leicht zu erhalten ist, häufig als Gift angewendet. Das beste Antidot ist das feuchte und gut ausgewaschene Eisenoxydhydrat. Diese Säure vereinigt sich mit Basen, indem sie eine Classe von Salzen, ar-

senigsaure genannt, bildet, welche sämmtlich mit Ausnahme der arsenigsauren Alkalien in Wasser unlöslich sind. Das arsenige Sulfid (AsS_3) ist gelb und nicht allein in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen, sondern auch in kohlensauren Alkalien löslich.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in den Lösungen der arsenigsauren Salze einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd ($2\text{AgO}, \text{AsO}_3$) hervor, welcher in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt in neutralen Lösungen der arsenigsauren Salze einen gelblich grünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd ($2\text{CuO}, \text{AsO}_3$).

Wenn man einer Lösung von arseniger Säure oder arsenigsauren Salzen Aetzkali im Ueberschuss und nur einige Tropfen einer verdünnten Lösung schwefelsauren Kupferoxydes zusetzt und die Flüssigkeit alsdann kocht, so wird ein rother Niederschlag von Kupferoxydul (Cu_2O) niederfallen, während die Lösung arseniksaures Kali enthält. Dieser Versuch ist besonders für die Unterscheidung der arsenigen Säure von Arseniksäure anwendbar. Jedoch kann er nicht mit Sicherheit als directes Mittel zur Entdeckung der arsenigen Säure dienen, da auch manche organische Substanzen die Eigenschaft besitzen, das Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren.

Mischt man trockene arsenige Säure mit ein wenig festem, essigsaurem Kali und Aetzkali, und erhitzt darauf die Masse in einer Glasröhre, so wird eine Substanz gebildet, welche man Alkarsin (Kakodyloxyd ($\text{C}_4\text{H}_6\text{As}, \text{O}$)) nennt und durch ihren charakteristischen und unangenehmen Geruch entdeckt werden kann.

Metallisches Kupfer, mit einer angesäuerten, arsenige Säure enthaltenden Mischung gekocht, wird mit einem stahlgrauen Ueberzug von metallischem Arsen bedeckt. Da manche andere Metalloxyde unter denselben Umständen reducirt

werden, so ist es erforderlich, den Ueberzug einer weitem Prüfung zu unterwerfen.

Antimon und Arsen vereinigen sich im *statu nascenti* mit Wasserstoffgas, indem sie entzündliche, gasförmige Verbindungen bilden, welche mit einer bläulich weissen Flamme brennen, wobei in dem einen Falle Wasser und Antimonoxyd, in dem andern Falle Wasser und arsenige Säure entstehen. Wird freier Luftzutritt verhindert, so wird nur das Wasserstoffgas oxydirt, indem sich metallisches Antimon und Arsen in fein vertheiltem Zustande absetzen. Setzt man daher metallisches Zink, starke Schwefelsäure und Wasser zur arsenigen Säure oder zu einem arsenigsauren Salze in einer Flasche, mit einer in eine Spitze ausgezogenen und vorn abgekürzten Entwicklungsröhre versehen, so oxydirt sich das Zink auf Kosten des Wassers (durch den Sauerstoff des Wassers) und der arsenigen Säure, während das metallische Arsen sich mit dem frei gewordenen Wasserstoff vereinigt und Arsenwasserstoffgas (AsH_3) bildet, welches durch die feine Oeffnung der Entwicklungsröhre entweicht und alsdann angezündet werden kann. Bevor man jedoch die Entzündung des Gases ausführt, muss für das Austreiben der atmosphärischen Luft einige Zeit gestattet werden, weil man ausserdem Explosionen ausgesetzt ist. Um Metallspiegel zu erhalten, muss man ein Stück Porzellan auf die Flamme drücken; der durch Arsenik hervorgebrachte Spiegel ist von brauner oder stahlgrauer Farbe und in Salpetersäure löslich*). Antimonoxyd und seine Verbindungen bilden unter ähnlichen Umständen Antimonwasserstoffgas (SbH_3) welches, wenn es bei zu geringem Luftzutritt brennt, metallisches Antimon als ein schwarzes Fleckchen ohne metallischen Glanz absetzt. Es würde rein unmöglich sein, nach dem Aussehen des Spiegels zu entscheiden, ob beide Metalle gegenwärtig

*) Dieses Verfahren nennt man gewöhnlich die Marsh'sche Methode.
D. Ueb.

waren, oder im Fall nur eins, welches von beiden. Um hierfür bestimmte Beweise zu erhalten, muss folgende Methode angewandt werden.

Der mittlere Theil der Glasröhre (welche frei von Blei sein muss), durch welche das Gas hindurchgeht, muss bis zur Rothglühhitze erhitzt werden. Diese bewirkt die Zersetzung der gasförmigen Verbindung, indem sich das Metall in fein zertheiltem Zustande absetzt. Ein schwacher Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas muss durch die Röhre hindurch geleitet werden, indem man den Metallspiegel von aussen nach innen erhitzt. Wenn nun Arsen vorhanden ist, so bildet sich das gelbe Sulfür dieses Metalls. Ist nur Antimon zugegen, so wird das orangefarbene oder schwarze Schwefelantimon erzeugt; sind aber beide Metalle vorhanden, so werden die entsprechenden Schwefelverbindungen gebildet; das Schwefelarsen wird dann, da es das flüchtigere von beiden ist, von der Flamme entfernt sein. Ein Strom trockenen Chlorwasserstoffgases muss durch die Röhre, ohne Anwendung von Hitze, hindurchgeleitet werden, wodurch das Schwefelantimon in eine flüchtige Chlorverbindung verwandelt wird, welche gänzlich verschwindet, während das Schwefelarsen unverändert zurückbleiben wird und vom Schwefel, welcher sich getrennt haben kann, durch rasches Auflösen in Ammoniak unterschieden werden kann*).

Arseniksäure (AsO_5). Dieses Oxyd ist weiss; es ist zerfliessend und stark sauer, bildet mit Basen eine Classe von Salzen, arseniksaure Salze genannt, welche mit Ausnahme der arseniksauren Alkalien in Wasser unlöslich sind. Es schmilzt bei einer niedern Rothglühhitze ohne der Zersetzung unterworfen zu sein, aber bei einer höheren Temperatur wird es in Sauerstoff und arsenige Säure zerlegt, welche sich verflüchtigen.

*) Setzt man arsenige Säure und Arseniksäure oder deren Verbindungen auf Kohle der innern Löthrohrflamme aus, so giebt sich namentlich unter Zusatz von Soda, ein sehr charakteristischer knoblauchartiger Geruch zu erkennen.

Schweflige Säure reducirt sie bei gelinder Hitze ebenfalls zur niederen Oxydationsstufe. Das metallische Arsen wird in der Natur vorzugsweise als Schwefelverbindung gefunden.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in neutralen Lösungen der arseniksauren Salze einen röthlich braunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd ($3\text{AgO}, \text{AsO}_5$), welches in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in neutralen Lösungen einen grünlich blauen Niederschlag von arseniksaurem Kupferoxyd ($2\text{CuO}, \text{HO}, \text{AsO}_5$) hervor.

Schwefelsaure Talkerde erzeugt bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak in Lösungen der arseniksauren Salze einen weissen in Säuren löslichen Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde ($2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5$).

Zweite Abtheilung.

Gold und Platin bringen so entscheidende Reactionen hervor — das erstere mit Zinnchlorür und das letztere mit Chlorammonium — dass ihre Gegenwart beständig bei dem Vorhandensein aller anderen Metalle entdeckt werden kann. Die ursprüngliche Lösung kann daher in allen Fällen auf diese Stoffe geprüft werden.

Goldoxyd (AuO_3). Dieses Oxyd ist von tiefbrauner Farbe und sein Hydrat etwas heller. Beide lösen sich in Chlorwasserstoffsäure auf, sind aber in verdünnten Sauerstoffsäuren unlöslich. Schwefelgold (AuS_3) ist schwarz.

Zinnchlorür erzeugt in Goldlösungen, welche ein wenig freie Salpetersäure enthalten, einen schön purpurfarbenen Niederschlag, welcher in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist*).

*) Sehr charakteristisch ist auch die Reduction des Goldchlorids durch Eisenoxydulsalze. An dem als feines braunes Pulver abgeschiedenen metallischen Golde lässt sich durch Drücken einer Messerklinge Metallglanz wahrnehmen.

Platinoxyd (PtO_2). Dieses Oxyd ist von einer tief braunen Farbe, sein Hydrat ist röthlich braun. Beide lösen sich in Chlorwasserstoffsäure leicht, aber in Sauerstoffsäuren schwierig auf. Schwefelplatin (PtS_2) hat eine schwärzlich braune Farbe. Chlorkalium oder Chlorammonium erzeugen in Platinalösungen gelbe krystallinische Niederschläge von Kalium-Platinchlorid und Ammonium-Platinchlorid. Vorhandene freie Chlorwasserstoffsäure befördert die Bildung dieser Niederschläge*).

*) Zinnoxidul ist leicht und sicher durch Goldchlorid und Quecksilberchlorid nachweisbar. — Für Zinnoxid ist der Löthrohrversuch mit kohlensaurem Natron und Cyankalium charakteristisch, sobald man dadurch dehnbare Metallkörner erhält, denn Antimonverbindungen liefern, ebendenselben Löthrohrversuche unterworfen, unter weissem Oxydbeschlag auf der Kohle, spröde Metallkörner. Bei einiger Uebung lassen sich daher Antimon und Zinn auf diese Weise auch neben einander erkennen. Sowohl dieses Verhalten des Antimons vor dem Löthrohr, als auch die orangefarbene Farbe seines Sulfids unterscheiden dasselbe (wie auch seine Verbindungen) sehr gut von den andern Gliedern dieser Gruppe; nichtsdestoweniger ist aber auch das Verhalten der Lösungen von neutralen Antimon-salzen gegen Wasser beachtenswerth. — Arsen giebt sich zwar durch seinen charakteristischen knoblauchartigen Geruch zu erkennen; jedoch darf dieser nicht allein als entscheidend angenommen werden, sondern es müssen zur Bestätigung seiner Anwesenheit oder der seiner Verbindungen die sämtlichen angegebenen Reactionen (namentlich die mit salpetersaurem Silberoxyd und die Bildung des Metallspiegels) durchaus berücksichtigt werden und übereinstimmen. — Was die Trennung des Arsens von Zinn und Antimon anbetrifft, so verfährt man sehr zweckmässig, wenn man die Schwefelverbindungen mit kohlensaurem Natron und Salpeter schmilzt, die Masse mit kaltem Wasser behandelt, und nachdem man filtrirt, mit weingeisthaltigem Wasser auswäscht. Auf diese Weise erzielt man das Arsen als arsensaures Alkali in Lösung, und Zinnoxid sowie antimonsaures Natron bleiben ungelöst. — Kochende Natronlauge löst das Zinnoxid und antimonsaures Natron bleibt ungelöst. — Die beiden Glieder zweiter Abtheilung unterscheiden sich dadurch, wie erwähnt, von denen der ersten, dass ihre Schwefelverbindungen in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich sind, sowie sie überhaupt bei Anwesenheit einer Reihe von Oxyden durch ihre Reactionen zu erkennen sind. Gold ist ausserdem namentlich dem Platin gegenüber durch sein Verhalten gegen Zinnchlorür und Eisensalze, das Platin durch sein Verhalten gegen Ammoniak und Kalium zu entdecken.

D. Ueb.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd. Quecksilberoxydul. Bleioxyd. Quecksilberoxyd. Wismuthoxyd.
Kupferoxyd. Cadmiumoxyd.

Die Oxyde dieser Gruppe sind in Wasser unlöslich. Sie verbinden sich mit Salpetersäure, indem sie lösliche Salze bilden; einige von ihnen bilden ebenfalls mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösliche Chlorverbindungen und schwefelsaure Salze; aber einige geben besonders mit der ersteren Säure unlösliche Salze. Dieser Charakter gestattet eine Unterabtheilung dieser Gruppe, welcher an die Spitze ihrer allgemeinen Eigenschaften gestellt wird.

Im Zustande als Schwefelverbindungen sind sie unlöslich, nicht allein in den Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen, sondern auch in verdünnten Mineralsäuren. Sie werden daher aus ihren neutralen, sauren und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Sie werden sämmtlich zersetzt und in kochender concentrirter Salpetersäure löslich gemacht, ausgenommen das Quecksilbersulfid.

Die metallischen Radicale dieser Oxyde besitzen die folgenden Eigenschaften: Cadmium zersetzt Wasser bei Rothglühhitze und bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit starken Säuren. Kupfer, Blei und Wismuth absorbiren bei Rothglühhitze Sauerstoffgas; ihre Oxyde werden daher nicht durch die Hitze allein zersetzt. Sie zersetzen Wasser nur bei einer sehr hohen Temperatur und sogar alsdann sehr schwach. Auch zersetzen sie es selbst bei Gegenwart starker Säuren und Basen nicht. Die Affinität des Quecksilbers und Silbers zum Sauerstoff ist sehr schwach, sogar so sehr, dass ihre Oxyde durch die Hitze allein bei einer mehr oder weniger erhöhten Temperatur zersetzt werden. Diese Metalle zersetzen unter keinen Umständen das Wasser; sie haben daher keine Neigung zu rosten, wenn sie der Luft ausgesetzt sind.

Die Gruppe kann, wie früher bemerkt, in zwei Abtheilungen gebracht werden:

- a) Oxyde, welche durch Chlorwasserstoffsäure gefällt werden, nämlich: Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Bleioxyd.
- b) Oxyde, welche durch Chlorwasserstoffsäure nicht niedergeschlagen werden, nämlich: Quecksilberoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd und Kupferoxyd.

Die geringe Löslichkeit des Chlorbleis in Wasser macht es unmöglich, dieses Glied ausschliesslich in die erste Abtheilung zu bringen, da ein Theil der Chlorverbindung, je nach der Menge der vorhandenen Flüssigkeit, immer gelöst bleibt. Dieser wird endlich neben den Gliedern der zweiten Gruppe auf Zusatz von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Berücksichtigt man folgende Thatfachen, so wird man oft einem Irrthume ausweichen: 1) Wenn Blei in der ersten Abtheilung entdeckt wurde, so muss beim Durchstreichen von Schwefelwasserstoffgas durch das Filtrat immer ein Niederschlag erhalten werden, selbst wenn kein anderes Glied der Gruppe gegenwärtig ist. 2) Ist nur eine kleine Quantität Blei vorhanden, so kann Chlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag verursachen, da eine hinreichende Menge Wasser vorhanden sein kann, die gebildete Chlorverbindung aufzulösen. In diesem Falle wird alles Blei bei der Prüfung auf die Glieder der zweiten Abtheilung gefunden werden.

Erste Abtheilung.

Kochendes Wasser auf den durch Chlorwasserstoffsäure hervorgebrachten Niederschlag gegossen, wird das Chlorblei aufnehmen, im Fall es gegenwärtig ist, wovon man sich überzeugt, wenn Schwefelsäure in dem Filtrat einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd hervorbringt. Bleibt ein Rückstand, nachdem das Chlorblei durch allmählichen Zusatz von frischen Quantitäten siedenden Wassers zu den gemisch-

Tafel VII.

Verhalten der Glieder erster Abtheilung gegen besondere Reagentien.

Bleioxyd (Pb O).	Silberoxyd (Ag O).	Quecksilberoxydul (Hg ₂ O).
1) Chlorblei (Pb Cl) ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber löslicher in kochendem Wasser. Es wird durch Schwefelsäure aus seinen wässerigen Lösungen niedergeschlagen, da schwefelsaures Bleioxyd (Pb O, SO₃) unlöslich ist. 2) Chlorblei wird durch Ammoniak nicht im geringsten Grade an Farbe verändert.	1) Chlorsilber ist im Wasser unlöslich. 2) Chlorsilber ist in Ammoniak löslich. Auf Zusatz einer (O₃₁) Säure wird es wieder aus seiner Lösung gefällt.	1) Quecksilberchlorür ist im Wasser unlöslich. 2) Quecksilberchlorür löst sich nicht in Ammoniak auf, wird aber an Farbe verändert, indem das weisse Chlorür in eine schwarze Verbindung verwandelt wird.

Verhalten der Glieder zweiter Abtheilung gegen die besonderen Reagentien.

Quecksilberoxyd (Hg O).	Bleioxyd (Pb O).	Wismuthoxyd (Bi O ₃).	Cadmiumoxyd (Cd O).	Kupferoxyd (Cu O).
1) Schwefelquecksilber (Hg S) ist schwarz; es ist in concentrirter Salpetersäure unlöslich, aber in Königswasser leicht löslich. 2) Schwefelsaures Quecksilberoxyd wird durch viel Wasser in ein unlöslich basisches und in ein löslich saures Salz zersetzt. 3) Ammoniak*) bringt in Quecksilberoxyd-Lösungen einen weissen Niederschlag (Hg N H₂ + Hg Cl) hervor, welcher in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. 4) Kohlensaures Ammoniak**) verhält sich gegen Quecksilberoxyd-Lösungen ebenso wie Aetzammoniak.	1) Schwefelblei ist schwarz; es ist in kochender concentrirter Salpetersäure löslich. 2) Schwefelsäure fällt aus Bleilösungen schwefelsaures Blei (Pb O, SO₃), welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. 3) Ammoniak schlägt aus den Bleilösungen das Hydrat (Pb, OH O) nieder, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. 4) Kohlensaures Ammoniak schlägt aus den Bleilösungen kohlensaures Bleioxyd (Pb, OCO₂) nieder, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.	1) Schwefelwismuth (Bi S₃) ist schwarz; es ist in siedender concentrirter Salpetersäure löslich. 2) Schwefelsäure bringt keinen Niederschlag hervor, da schwefelsaures Wismuthoxyd in Wasser löslich ist. 3) Ammoniak schlägt das im Ueberschuss unlösl. Wismuthoxydhydrat nieder. 4) Kohlensaures Ammoniak fällt ein basisches weisses kohlensaures Wismuthoxyd (Bi O₃, CO₂), welches im Ueberschuss unlöslich ist.	1) Schwefelcadmium ist gelb; es ist in kochender Salpetersäure löslich. 2) Schwefelsäure erzeugt keinen Niederschlag, da das schwefelsaure Salz im Wasser löslich ist. 3) Ammoniak fällt Cadmiumoxydhydrat, im Ueberschuss löslich. 4) Kohlensaures Ammoniak fällt kohlensaures Cadmiumoxyd (Cd O, CO₂), welches im Ueberschuss unlöslich ist.	1) Schwefelkupfer ist schwarz; es ist in kochender Salpetersäure löslich. 2) Wegen der Löslichkeit des schwefelsauren Kupferoxydes in Wasser bringt Schwefelsäure keinen Niederschlag hervor. 3) Ammoniak erzeugt in den Kupferoxydlösungen einen grünlich blauen Niederschlag, welcher sich mit einer schönen azurblauen Farbe im Ueberschuss auflöst. 4) Kohlensaures Ammoniak verhält sich gegen Kupferoxydlösungen ebenso wie Aetzammoniak.

*) Die fixen Alkalien schlagen alle Glieder dieser Gruppe aus ihren Lösungen nieder. Bleioxydhydrat ist im Ueberschuss der Reagentien schwer löslich; alle übrigen sind unlöslich. Der in Quecksilberoxydlösungen durch fixe Alkalien hervorgebrachte Niederschlag ist das gelbe Hydrat, wenn nicht Ammoniaksalze vorhanden sind, in diesem Falle ist der Niederschlag derselbe, wie der durch Ammoniak hervorgebrachte.

**) Die fixen kohlensauren Alkalien fällen sämtliche Glieder dieser Gruppe aus ihren Lösungen. Die Kupferoxydverbindungen, in der Kälte zugesetzt, erzeugen ein basisches kohlensaures Salz; aber wenn die Lösung gekocht wird, so wird es in das schwarze Oxyd verwandelt.

Die Geschichte der Naturwissenschaften

Die Geschichte der Naturwissenschaften ist eine Wissenschaft, die sich mit der Entwicklung der Naturwissenschaften beschäftigt. Sie untersucht die Entstehung, Entwicklung und Verbreitung der Naturwissenschaften in der Geschichte. Die Naturwissenschaften sind eine Gruppe von Wissenschaften, die sich mit der Erforschung der Natur beschäftigen. Sie umfassen die Physik, Chemie, Biologie, Geologie, Astronomie und Meteorologie. Die Naturwissenschaften haben eine lange Geschichte, die bis in die Antike zurückgeht. In der Antike wurden die Naturwissenschaften als Philosophie betrachtet. In der Renaissance wurden sie als separate Wissenschaften angesehen. In der Aufklärung wurden sie als praktische Wissenschaften betrachtet. In der Romantik wurden sie als Kunst betrachtet. In der Moderne wurden sie als Wissenschaften betrachtet.

Die Naturwissenschaften haben eine lange Geschichte, die bis in die Antike zurückgeht. In der Antike wurden die Naturwissenschaften als Philosophie betrachtet. In der Renaissance wurden sie als separate Wissenschaften angesehen. In der Aufklärung wurden sie als praktische Wissenschaften betrachtet. In der Romantik wurden sie als Kunst betrachtet. In der Moderne wurden sie als Wissenschaften betrachtet.

Die Entwicklung der Naturwissenschaften

Die Entwicklung der Naturwissenschaften ist ein Prozess, der sich über Jahrhunderte erstreckt. In der Antike wurden die Naturwissenschaften als Philosophie betrachtet. In der Renaissance wurden sie als separate Wissenschaften angesehen. In der Aufklärung wurden sie als praktische Wissenschaften betrachtet. In der Romantik wurden sie als Kunst betrachtet. In der Moderne wurden sie als Wissenschaften betrachtet. Die Entwicklung der Naturwissenschaften ist ein Prozess, der sich über Jahrhunderte erstreckt. In der Antike wurden die Naturwissenschaften als Philosophie betrachtet. In der Renaissance wurden sie als separate Wissenschaften angesehen. In der Aufklärung wurden sie als praktische Wissenschaften betrachtet. In der Romantik wurden sie als Kunst betrachtet. In der Moderne wurden sie als Wissenschaften betrachtet.

Die Naturwissenschaften haben eine lange Geschichte, die bis in die Antike zurückgeht. In der Antike wurden die Naturwissenschaften als Philosophie betrachtet. In der Renaissance wurden sie als separate Wissenschaften angesehen. In der Aufklärung wurden sie als praktische Wissenschaften betrachtet. In der Romantik wurden sie als Kunst betrachtet. In der Moderne wurden sie als Wissenschaften betrachtet.

ten Chlorverbindungen entfernt worden ist, so dass im letzten Auswaschwasser durch Zusatz von Schwefelsäure kein Niederschlag hervorgebracht wird, so beweist dieses, dass entweder Chlorsilber oder Quecksilberchlorür (Calomel), oder beide vorhanden sind. Setzt man alsdann zu diesem Rückstande Ammoniak, so löst sich das Chlorsilber auf, während das Quecksilberchlorür in eine schwarze Verbindung verwandelt wird. Um nun das Chlorsilber in der ammoniakalischen Lösung zu entdecken, muss man Salpetersäure im Ueberschuss zusetzen, welche durch Zerstörung des Lösungsmittels verursacht, dass das etwa vorhandene Chlorsilber wieder gefällt wird.

Zweite Abtheilung.

Der durch das allgemeine Reagens erzeugte Niederschlag muss in einer kleinen Quantität concentrirter Salpetersäure gekocht werden. Wenn er sich mit Ausnahme einer hellgelben Schwefelmasse auflöst, so ist Quecksilberoxyd abwesend; wenn aber nach einige Zeit fortgesetztem Kochen die ungelöste Masse ein schwarzes Ansehen annimmt, so weist sich dadurch das wahrscheinliche Vorhandensein jenes Gliedes aus. Zu der Lösung muss man, nachdem sie filtrirt und fast zur Trockne verdunstet worden ist, um den grossen Theil an freier Säure zu entfernen, ein wenig Wasser und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure setzen, welche das Blei als schwefelsaures niederschlägt. Ammoniak, im Ueberschuss zu dem Filtrat gesetzt, schlägt Wismuth nieder. Das ammoniakalische Filtrat ist, nachdem es schwach angesäuert worden, in zwei Theile zu theilen. Zu der einen Portion setzt man kohlensaures Ammoniak und erhitzt sie, wodurch Cadmium, wenn es zugegen, gefällt wird. Kupfer wird, wenn die Bestätigung noch nicht schon durch die blaue Farbe der ammoniakalischen Lösung gegeben wurde, durch Kaliumeisencyanür entdeckt, indem dieses in der andern

Portion der Lösung einen braunrothen Niederschlag hervorbringt.

Bleibt ein schwarzer Rückstand nach dem Sieden der gemischten Schwefelverbindungen in Salpetersäure, so muss er auf einem Filtrum gesammelt werden, um ihn von den andern Gliedern zu trennen und besonders auf Quecksilberoxyd nach einer der folgenden Methoden geprüft werden: 1) Löse das vermuthliche Schwefelquecksilber in so wenig Königswasser als möglich auf. Nach der Neutralisation dieser Lösung durch Ammoniak bringe einige Tropfen davon auf ein Stück blankes Kupfer. Ist Quecksilber gegenwärtig, so wird die Oberfläche des Kupfers nach Verlauf von einiger Zeit einen weissen Fleck erhalten, welcher gerieben metallischen Glanz zeigt und beim Erhitzen verschwindet. 2) Die schwarze Masse, nachdem sie getrocknet worden, muss mit dem Dreifachen ihres Gewichts Soda gemischt und in einer kleinen Glasröhre erhitzt werden; Quecksilber wird alsdann in Form von kleinen Metallkugeln sublimiren.

Bei der Analyse dieser Gruppe müssen folgende Massregeln beobachtet werden. Die Mittel sowohl für die Trennung als auch für die Entdeckung der Glieder erster Abtheilung sind so einfach und bestimmt, dass keine Regeln für des Schülers Leitung angegeben zu werden brauchen. Die Schwierigkeiten, welche bei der Prüfung der zweiten Abtheilung vorkommen, werden leicht durch ein wenig Aufmerksamkeit beseitigt. Manche irrthümliche Schlüsse werden gemacht, wenn die einfache noch nothwendige Vorsicht des Auswaschens des Schwefelwasserstoff-Niederschlages vernachlässigt wird, weil, wenn eine kleine zum Niederschlagen der ersten Abtheilung angewandte Menge von Chlorwasserstoffsäure zurückgeblieben ist, diese beim Zusatz von Salpetersäure in Königswasser umgebildet wird, welches durch Auflösung des Schwefelquecksilbers veranlassen kann, dass dieses Glied übersehen wird; geht aber auch Quecksilber in die Lösung ein, so wird nach Zusatz von Ammoniak eine Ver-

bindung dieses Metalls gefällt werden, welches irrthümlicher Weise für Wismuth gehalten werden kann. Es ist schwierig, den Schwefel, welcher sich beim Zusatz von Salpetersäure abscheidet, gänzlich von einigen unzersetzten Schwefelverbindungen zu trennen, und welche, da diese demselben ein schwarzes Aeussere ertheilen, zu dem Glauben führen könnten, dass Quecksilberoxyd vorhanden wäre, selbst wenn dieses Glied nicht vorhanden ist. Ein geübtes Auge kann gewöhnlich die Mischung unzersetzter Schwefelmetalle und Schwefel vom Quecksilbersulfid unterscheiden, da die ersteren hell und flockig sind, während letzteres dicht und schwer ist. Aber ein sicherer und regelrechter Schluss kann erlangt werden, wenn man besonders auf Quecksilber prüft. Eine variirende Menge Schwefelsäure wird stets in der Auflösung der Schwefelverbindungen in Salpetersäure gebildet, so dass ein Theil Blei als schwefelsaures Salz gefällt und mit der in Salpetersäure unlöslichen Substanz gemischt zurückbleibt; es ist nothwendig, aus diesem Grunde die unlösliche Masse auf dieses Glied zu prüfen, wenn es nicht auf seinem eigentlichen Platze angetroffen werden sollte. Nach Zusatz von Ammoniak zur salpetersauren Lösung wird ein Niederschlag gebildet, wenn eins von diesen Reagentien eine Spur Eisen enthält, jedoch kann dieser Niederschlag nicht irrthümlicher Weise für Wismuth gehalten werden, wenn ein bestätigender Versuch angewandt wird.

Besondere Bemerkungen.

1) Silberoxyd. Die Farbe des Oxydes ist braun; es ist in Salpetersäure sehr löslich; es verbindet sich mit Ammoniak, indem eine gefährliche Verbindung (Knallsilber) daraus entsteht. Manche Silbersalze sind farblos und unlöslich. Die löslichen bringen auf vegetabilische Farbe Wirkung hervor und werden in der Rothglühhitze zersetzt. Viele von ihnen schwärzen sich unter Einfluss des Lichtes und werden durch manche Metalle, wie Zink, Eisen, Kupfer etc. und

andere reducirende Agentien unter Fällung metallischen Silbers zersetzt. Die hauptsächlichsten Mineralien dieses Metalls sind eine Schwefelverbindung (Silberglanz AgS), eine Chlorverbindung (Hornsilber AgCl). Schwefelsilber und Schwefelarsen ($3\text{AgS} + \text{AsS}_3$) und Schwefelsilber mit Schwefelantimon ($3\text{AgS} + \text{SbS}_3$); auch wird Silber im metallischen Zustande angetroffen. Es wird ebenfalls in kleinen Quantitäten in den meisten Blei- und einigen Kupfererzen gefunden*).

Wenn Silberverbindungen mit Soda gemischt auf Kohle in die innere Löthrohrflamme gebracht werden, so zeigen sich glänzende Metallkügelchen, welche von keinem Beschlag begleitet sind.

2) Bleioxyd. Dieses Oxyd ist von gelber oder röthlich gelber Farbe. Es kommt oft unter dem Namen Massicot (Bleigelb) in den Handel, und wenn es theilweise geschmolzen ist, wird es Bleiglätte genannt. Das Oxydhydrat ist weiss und absorbirt aus der Atmosphäre sehr rasch Kohlensäure. Das beste Lösungsmittel ist sowohl für das Oxyd, als auch für das Hydrat die Salpetersäure oder Essigsäure. Die Bleisalze sind meistens unlöslich und auch farblos, wenn die sie constituirenden Säuren es sind. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmuspapier und werden in der Rothglühhitze zersetzt. Die wichtigsten hauptsächlichsten Mineralien dieses Metalls sind Schwefelblei (Galena oder Bleiglanz PbS) und ein kohlensaures Salz (PbO, CO_2).

Chromsaures Kali bringt in Bleilösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd (PbO, CrO_3)

*) Fixe Alkalien fällen aus den Silberoxydlösungen braunes Silberoxyd. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus den Silberoxydlösungen braunschwarzes Schwefelsilber. — Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle bewirken den charakteristischen weissen Niederschlag von Chlorsilber, welches in Salpetersäure unlöslich ist.

hervor, welcher in fixen Alkalien löslich, aber in Salpetersäure unlöslich ist*).

Setzt man Bleiverbindungen, mit Soda vermischt, auf der Kohle der inneren Löthrohrflamme aus, so erhält man dehnbare Metallkugeln, mit einem Beschlag umgeben, welcher heiss gelb ist und beim Erkalten blasser wird.

3) Quecksilberoxydul. Dieses Oxyd ist schwarz; es wird beim Erhitzen zersetzt, indem sich das Quecksilber im metallischen Zustande verflüchtigt. Es bildet kein Hydrat. Die Quecksilberoxydulsalze verflüchtigen sich beim Glühen entweder mit oder ohne Zersetzung. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmuspapier und einige von ihnen werden durch viel Wasser in lösliche saure und unlösliche basische Salze zersetzt. Die Farbe der neutralen Salze ist weiss, die der basischen ist gelb. Sie werden wie die Silbersalze durch manche Metalle, wie Zink, Eisen, Kupfer etc. und durch andere reducirende Agentien reducirt**).

4) Quecksilberoxyd. Dieses Oxyd wird als krystallinische Masse erhalten, die heiss eine fast schwarze (in der Rothglühhitze wird sie zersetzt und gänzlich verflüchtigt) beim Erkalten aber eine hellrothe Farbe hat. Sein Hydrat ist gelb. Sowohl das Oxyd als auch sein Hydrat sind in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich. Die Quecksilberoxydsalze verflüchtigen sich, geglüht, entweder mit oder

*) In Betreff der übrigen Reactionen siehe Tafel VII. — Ausser Salzsäure fallen auch lösliche Chlormetalle Chlorblei.

**) Aetzende Alkalien fällen schwarzes Oxydul. — Chlormetalle fällen ebenfalls Quecksilberchlorür. — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Quecksilbersulfür (Hg_2S), welches sich nicht in Schwefelammonium, wohl aber in Kali löst. — Zinnchlorür bewirkt eine Reduction zu metallischem Quecksilber, welches sich als ein grauer Niederschlag abscheidet. — Bringt man Quecksilberverbindungen mit Soda gemengt, in eine ausgezogene Glasröhre und erhitzt dieselbe vor dem Löthrohre, so scheidet sich im oberen Theile der Glasröhre metallisches Quecksilber als graues Sublimat ab. — Ebendasselbe ist natürlich auch bei den Oxydverbindungen der Fall. D. Ueb.

ohne Zersetzung. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmuspapier, die schwefelsauren und salpetersauren Salze werden durch vieles Wasser in löslich saure und unlöslich basische Salze zersetzt. Die Metalle und andere reducirende Agentien, welche die Oxydulsalze zersetzen, wirken in gleicher Weise auf die Oxydsalze dieses Metalls.

Diese beiden Oxydsalze unterscheiden sich nicht nur an Farbe, sondern auch durch ihr Verhalten gegen Alkalien und Chlorwasserstoffsäure; das letztere Reagens dient besonders zu ihrer Trennung, wenn sie in ein und derselben Lösung vorkommen. Quecksilberchlorür (Calomel) ist unlöslich, während Quecksilberchlorid (Sublimat) löslich ist. Die charakteristischen Proben für die Quecksilberverbindungen sind gegeben worden, wenn es sich um Entdeckung des Quecksilbersulfids handelt. Das Hauptmineral dieses Metalls ist Sulfid (Zinnober); jedoch wird es auch im metallischen Zustande angetroffen *).

5) Wismuthoxyd. Dieses Oxyd ist erhitzt von gelber Farbe; es erlangt aber nach der Zeit eine tiefere Färbung und schmilzt bei Rothglühhitze. Sein Hydrat ist weiss. Sie sind beide in Mineralsäuren löslich. Die meisten Wismuthsalze werden bei Rothglühhitze zersetzt. Sie sind farblos, vorausgesetzt, dass die sie constituirenden Säuren es sind. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmuspapier; und ein entscheidender Charakter, welchen sie besitzen, ist der, dass sie durch Wasser in löslich saure und unlöslich basische Salze zerlegt werden.

*) Schwefelammonium fällt ebenso wie Schwefelwasserstoff. — Zinnchlorür bewirkt in Quecksilberoxydlösungen eine Reduction zu Oxydul, und es entsteht daher ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür. — Um die Reduction der Oxydul- und Oxydverbindungen des Quecksilbers durch Kupfer augenscheinlich zu machen, lässt man am besten einige Tropfen der neutralen Lösung auf blankes Kupfer fallen, auf welchem gerieben sich nach kurzer Zeit ein silberweisser Fleck von metallischem Quecksilber zeigen wird. D. Ueb.

Diese Eigenschaft wird auf die entschiedenste Weise durch die Chlorverbindung gezeigt. Um sie als einen bestätigenden Versuch zu benutzen, löse man den Niederschlag in einer kleinen Quantität Chlorwasserstoffsäure auf; verdampfe beinahe zur Trockene und schütte diese Lösung in eine beträchtliche Quantität Wasser. Ist Wismuth zugegen, so wird eine milchige Trübung hervorgerufen. Dieses Metall wird vorzugsweise im natürlichen Zustande gefunden.

Chromsaures Kali schlägt aus den Wismuthlösungen eine gelbe chromsaure Verbindung nieder. Dieses Salz unterscheidet sich von der correspondirenden Bleiverbindung durch seine Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure und seiner Unlöslichkeit in Kali.

Wismuthverbindungen mit Soda vermischt auf der Kohle der innern Löthrohrflamme ausgesetzt, liefern spröde Metallkügelchen, mit einem gelben Beschlag von Wismuthoxyd umgeben.

6) Cadmiumoxyd. Dieses Oxyd ist braun oder gelblich braun und sein Hydrat weiss. Sie sind beide in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Die Cadmiumsalze sind farblos, vorausgesetzt, dass die constituirende Säure es ist. Die meisten von ihnen sind in Wasser löslich. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmuspapier und werden in der Rothglühhitze zersetzt. Dieses Metall wird nur in Zinkerzen angetroffen. Es wird als Schwefelverbindung in der Zinkblende und als Oxyd oder kohlensaure Verbindung in Galmei gefunden. Setzt man Cadmiumverbindungen, mit Soda oder andern reducirenden Agentien vermischt, der inneren Löthrohrflamme aus, so wird die Kohle mit einem gelben oder röthlich gelben Beschlag von Cadmiumoxyd bedeckt.

7) Kupferoxyd. Dies Oxyd ist schwarz und sein Hydrat ist blau. Beide sind in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Die meisten Salze dieses Metalls sind in Wasser löslich. Die löslichen Salze röthen Lackmuspapier und wer-

den in der Rothglühhitze zersetzt. In ihrem wasserfreien Zustande sind die Salze weiss; im Hydratzustande sind sie von grünlich blauer Farbe, wie ihre Lösungen zeigen, selbst wenn sie sehr verdünnt sind.

Zuweilen wird dieses Metall im natürlichen Zustande gefunden, aber vorzugsweise kommt es in Verbindung mit Schwefeleisen, mit dem es Kupferkies ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$) bildet und als Blaukupfererz oder Malachit ($2\text{CuO}, \text{CO}_2 + \text{HO}$) vor.

Kaliumeiseneyanür fällt selbst aus verdünnten Kupferlösungen einen röthlich braunen Niederschlag von Kupfercyanür (Cu, Cfy), welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, aber durch fixe Alkalien zersetzt wird. Bringt man blankes metallisches Eisen in eine Kupfersalzlösung, so wird es mit einem rothen Ueberzug von metallischem Kupfer bedeckt, falls die Lösung neutral oder nur sehr schwach sauer ist.

Wird eine Kupferverbindung, mit Soda gemischt, auf Kohle in die innere Löthrohrflamme gebracht, so erhält man metallisches Kupfer ohne einen Beschlag auf der Kohle*).

*) Die drei ersten Glieder der fünften Gruppe tragen wegen des eigenthümlichen Verhaltens ihrer Chlorverbindungen gegen Wasser und Ammoniak einen ausgeprägten Charakter in sich und können daher leicht erkannt und von einander unterschieden werden. Durch Kochen des Gesamtniederschlages mit einer reichlichen Quantität Wasser erhält man Chlorblei in Lösung, aus der man das Blei sehr leicht durch Schwefelsäure erzielen kann, während der ungelöste Theil, nämlich Quecksilberchlorür und Chlorsilber, mit Ammoniak behandelt, sich leicht durch ihr verschiedenes Verhalten gegen dieses Reagens zu erkennen geben, denn die Tafel VII zeigt uns, dass ersteres darin löslich ist und die zuletzt genannte Verbindung darin sich nicht auflöst. — Unter den Gliedern der zweiten Abtheilung fünfter Gruppe unterscheidet sich das Quecksilberoxyd vorzugsweise von den übrigen durch die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers (Quecksilbersulfids HgS) in Salpetersäure und kann daher auf diese Weise auch leicht von jenen getrennt werden. Uebrigens ist sowohl der Versuch mit Zinnchlorür, als auch der mit metallischem Kupfer für Quecksilber sehr charakteristisch, wiewohl Quecksilberverbindungen überhaupt auch schon leicht auf trockenem Wege erkannt werden können. — Das

FÜNFTES KAPITEL.

Allgemeine Eigenschaften der Säuren.

Alle Säuren gehören der einen von beiden grossen Classen an, welche als organische und unorganische bezeichnet werden.

Der sprechendste Charakter der organischen Classe der Säuren ist die Abscheidung von Kohle, welche ihre Zersetzung, neben der Verwandlung der Basen, mit welchen sie verbunden waren (seien sie Alkalien oder alkalische Erden), in kohlensaure Salze der Hitze verdankt.

Die Säuren lassen jene genaue Eintheilung in Gruppen, wie es bei den Basen der Fall ist, nicht zu, da viele von ihnen als Glieder von mehr als einer Gruppe zu betrachten sind.

Unorganische Säuren.

Die im vorliegenden Werke abgehandelten unorganischen Säuren zerfallen in sechs Gruppen.

Erste Gruppe. Die Säuren dieser Abtheilung sind nicht allein im freien Zustande gasförmig, sondern sie besitzen auch eine schwache Affinität zu den Basen; ihre Salze

von den Gliedern zweiter Abtheilung durch Salzsäure nicht völlig abgetrennte Bleioxyd entfernt man durch Schwefelsäure. — Wismuthoxyd lässt sich vom Cadmiumoxyd und Kupferoxyd durch Ammoniak trennen, wenn dasselbe im Ueberschuss zugesetzt wird, denn ersteres ist im Ueberschuss von Ammoniak unlöslich, während diese beiden sich darin auflösen. Der in Salzsäure gelöste Wismuthniederschlag wird dann durch die auf Zusatz von Wasser erfolgende milchige Trübung charakterisirt. Für die Anwesenheit des Cadmiums sind die durch Löthrohrversuche und namentlich die durch Schwefelwasserstoff hervorgerufene Reaction entscheidend. — Kupfer wird an seinen ammoniakalischen Lösungen und durch Kalium-eisencyanür erkannt. — Zur Trennung der beiden letzten Glieder von einander kann man kohlensaures Ammoniak oder Cyankalium wählen.

D. Ueb.

werden daher durch die meisten Säuren zersetzt, indem die Zersetzung mit Aufbrausen begleitet ist, welches von der befreiten Säure, indem sie den gasförmigen Zustand annimmt, herrührt. Aus diesem Grunde werden sie immer im Anfange einer Analyse entdeckt; denn wenn Chlorwasserstoffsäure zu der der Prüfung unterworfenen Substanz gesetzt wird, so findet, im Fall diese Säuren zugegen sind, eine Gasentwicklung statt. Das entwickelte Gas muss geprüft werden: 1) durch den Geruch; 2) durch ein mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd befeuchtetes Papier; 3) indem man den Daumen auf die Mündung der Probirröhre hält, so dass sich das Gas anhäufen kann, und endlich (indem man darauf achtet, dass nicht etwas von der Flüssigkeit mit übergeht) es in eine andere mit Kalkwasser halbgefüllte Proberöhre abgiesst. Bildet sich beim Schütteln der Flüssigkeit ein Niederschlag, so ist Kohlensäure gegenwärtig. Die besonderen Eigenschaften werden in den bezüglichen Paragraphen dieser Säuren ausführlich beschrieben.

Es wird so für die Gegenwart oder Abwesenheit der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs ein bestimmter Beweis geliefert. Cyanwasserstoffsäure kann, besonders bei Gegenwart vielen Schwefelwasserstoffs auf diesem Wege übersehen werden. Die Methoden, welche zu ihrer Entdeckung in allen Fällen dienen, werden später angegeben.

Zweite Gruppe. Die dieser Gruppe angehörenden Säuren werden bei der Prüfung auf Basen entdeckt. Arsenige- und Arseniksäure, da sie durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, sind in die Classen der Basen eingereiht; die noch übrige Säure dagegen wird zu einer niedern Oxydationsstufe reducirt, nämlich zu Chromoxyd, welches ein Glied der dritten Gruppe der Basen bildet. Die diese Zersetzung begleitende Veränderung der Farbe ist so charakteristisch, dass sie von dem unerfahrensten Schüler nicht übersehen werden kann. Das einzige, was die geringste Schwierigkeit oder Verwirrung verursachen kann, ist

die Verwechslung einer grünen Lösung mit einem hell gefärbten Niederschlage, welcher darin als ein grüner Niederschlag vertheilt ist.

Dritte Gruppe. Die betreffende Tabelle wird zeigen, dass einige der bereits angeführten Säuren einen Theil dieser Gruppe ausmachen. Die Prüfung beginnt man mit einem Zusatz von Chlorbarium zu einem Theil der ursprünglichen Lösung; entsteht dann ein Niederschlag, welcher in Chlorwasserstoffsäure nicht vollkommen löslich ist, so ist Schwefelsäure zugegen; man filtrire vom unlöslichen schwefelsauren Baryt und setze zu dem Filtrat Ammoniak; entsteht kein Niederschlag, so können die anderen Säuren (Borsäure ausgenommen) der Gruppe nicht zugegen sein. Borsaurer Baryt ist in Ammoniaksalzen löslich und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Ammoniak nicht gefällt. Arsensaurer und arsenigsaurer Baryt sind ebenfalls in Ammoniaksalzen löslich, aus denen sie Ammoniak nicht fällt, es sei denn, dass ihre Gegenwart oder Abwesenheit schon erwiesen worden ist. Wenn irgend eine Basis gegenwärtig ist, welche durch Ammoniak gefällt wird, so muss sie, ehe man das Alkali, welches ausweist, ob irgend eine andere Säure als Schwefelsäure vorhanden ist, anwenden kann, entfernt werden.

Alle in der Tabelle erwähnten Barytsalze sind farblos, ausgenommen die chromsauren Salze, welche eine blassgelbe Farbe haben.

Folgende Massregeln müssen bei der Prüfung dieser Säuren-Gruppe beachtet werden. Zuerst muss die Lösung genau geprüft werden, ob sie sauer, alkalisch oder neutral reagirt. Ist sie sauer, so muss Ammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction zugesetzt werden; im Fall dadurch ein Niederschlag bewirkt wird, so filtrire man ab und setze zu dem Filtrat Chlorbarium; erfolgt alsdann auf den Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag, so setze sogleich das Barytsalz zu. Sollte die Lösung von einem der fixen Alkalien alkalisch reagiren, so wird es besser sein, mit

Chlorwasserstoffsäure zu neutralisiren, bevor man Chlorbarium zusetzt. Salpetersaurer Baryt muss für Chlorbarium substituirt und der hervorgerufene Niederschlag mit Salpetersäure digerirt werden, wenn Blei, Silber oder Quecksilberoxydul zugegen sind. Der Niederschlag darf nicht in un- unverdünnter Säure digerirt werden, weil Chlorbarium und salpetersaurer Baryt in concentrirten Säuren unlöslich sind und daher sich abscheiden würden. Befindet sich Kohlensäure in der Lösung, so ist es zweckmässig, sie vor dem Zusatz des Baryts frei zu machen, welches durch Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure und eine kurze Zeit hindurch stattfindendes Kochen bewirkt wird; ist dann alle Säure entfernt worden, so setze Ammoniak hinzu, um die Lösung zu neutralisiren, und endlich das Barytsalz.

Vierte Gruppe. Diese Gruppe ist nur eine Abtheilung der letzteren. Die Prüfung wird mit dem Zusatz von Chlorbarium zur ursprünglichen Lösung begonnen; der durch dieses Reagens hervorgerufene Niederschlag muss, nachdem er auf dem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, mit Essigsäure digerirt werden. Wenn vollständige Lösung erfolgt, so sind Fluorwasserstoffsäure und Oxalsäure nicht zugegen. Löst sich der Niederschlag nicht oder wenigstens nicht ganz auf, so filtrire und setze zu dem Filtrat Ammoniak. Bildet sich ein Niederschlag, so weist dieser die wahrscheinliche Gegenwart von Phosphorsäure nach; im entgegengesetzten Falle ist diese Säure abwesend; aber Borsäure kann noch zugegen sein, weil borsaurer Kalk und borsaurer Baryt in Ammoniaksalzen löslich sind. Es muss daher in allen Fällen eine besondere Prüfung auf Borsäure vorgenommen werden. Man schütte auf den ausgewaschenen Niederschlag, welcher in Essigsäure unlöslich war, Chlorwasserstoffsäure; löst sich darin Alles auf, so ist die Gegenwart von Oxalsäure und die Abwesenheit der Fluorwasserstoffsäure erwiesen; ist aber der Niederschlag nicht vollkommen löslich, so muss die letztere Säure zugegen sein. Die Gegenwart der ersteren wird durch

Ammoniak, welches einen Niederschlag in der filtrirten Flüssigkeit hervorbringt, dargethan.

Die zu beachtenden Vorsichtsmassregeln sind den für die dritte angegebenen sehr ähnlich. Ebenderselbe Gang muss verfolgt werden, wenn die Lösung sauer oder alkalisch reagirt. Salpetersaurer Baryt muss angewendet werden, wenn Silber, Blei oder Quecksilberoxydul zugegen sind. Ist Kohlensäure vorhanden, so ist es besser, sie vor dem Zusatz des Reagens zu entfernen. Im Fall viele Schwefelsäure vorhanden ist, muss die Lösung vor dem Versetzen mit Chlorcalcium mit Wasser verdünnt werden, um schwefelsauren Kalk am Fällern zu verhindern. Arsenige Säure und Arseniksäure werden aus neutralen von Ammoniak freien Lösungen durch Chlorcalcium gefällt. Um die Fällung dieser Kalksalze zu vermeiden, setze, im Fall die Säuren gegenwärtig sind, nebst dem Chlorcalcium Chlorammonium zu.

Fünfte Gruppe. Salpetersaures Silberoxyd fällt zugleich mit den meisten bereits erwähnten Säuren, die nicht metallischen Elemente, wie Chlor, Brom, Jod und das zusammengesetzte Radical Cyan aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff und den metallischen Radicalen.

Man setze zu einer Portion der ursprünglichen Lösung salpetersaures Silberoxyd; wird ein Niederschlag erzeugt, so digerire ihn mit Salpetersäure, welche sämtliche Silbersalze mit Ausnahme des Chlor-, Cyan-, Brom- und Jodsilbers auflösen wird. Um sich noch weiter zu überzeugen, welche von diesen Substanzen vorhanden sind, muss der (in Salpetersäure unlösliche) Silber-Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünntem Ammoniak digerirt werden, worin das Chlor- und Cyansilber sich auflösen, während Brom- und Jodsilber ungelöst zurückbleiben. Zu der Lösung setze, nachdem sie von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt worden, Salpetersäure im Ueberschuss; entsteht dadurch kein Niederschlag, so muss sowohl auf Chlor und Cyan, als auch auf Brom und Jod nach der später beschriebenen Methode ge-

prüft werden. — Einige Säuren geben mit Silberlösung charakteristisch gefärbte Niederschläge; so ist z. B. chromsaures Silberoxyd roth Schwefelsilber schwarz, arseniksaures Silber braunroth, kieselsaures Silberoxyd gelb oder weiss, arseniksaures, phosphorsaures Silber und Jodsilber gelb; die übrigen Säuren liefern mit löslichen Silbersalzen farblose Niederschläge.

Folgende Regeln müssen bei der Analyse dieser Gruppe beachtet werden. Die Lösung muss vollkommen neutral sein, eine saure wird durch Ammoniak im geringeren Ueberschusse neutralisirt und alsdann die Lösung gekocht, bis alles freie Alkali vertrieben worden ist. Ist eine lösliche Schwefelverbindung oder freier Schwefelwasserstoff zugegen, so ist es nothwendig, bevor man mit salpetersaurem Silberoxyd prüft, den verbundenen Schwefel durch Salpetersäure und Erwärmen der Lösung zu entfernen. Wenn schwefelsaures Eisenoxydul vorhanden ist, so wird das Silbersalz reducirt, indem sich metallisches Silber niederschlägt. Dieses kann dann entweder durch Verwandlung des Eisens in Oxyd oder durch Entfernung aus der Lösung durch Ammoniak aus dem Wege geräumt werden.

Die Gegenwart der verschiedenen Säuren, welche die allgemeinen Reagentien Chlorbarium, Chlorcalcium und salpetersaures Silberoxyd nachgewiesen haben, müssen durch besondere Versuche bestätigt werden.

Sechste Gruppe. Eine besondere Prüfung muss immer mit den in dieser Gruppe enthaltenen Säuren vorgenommen werden*).

*) Wenn Cyanwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure in einer in Wasser unlöslichen Substanz zu suchen sind, so muss eine Portion der ursprünglichen Substanz in einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht werden; die unlöslichen Salze werden dadurch zersetzt, indem die Säure mit dem Natron in die Lösung übergeht, während die Basis im Rückstande bleibt. Die Natron-Lösung muss alsdann vor der Prüfung auf diese Säure durch Salpetersäure vollkommen neutralisirt werden.

Tafel VIII.

Verhalten der zweiten Gruppe gegen die allgemeinen Reagentien.

Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur und Druck gasförmig sind.

Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure.

Diese Säuren werden aus ihren Verbindungen durch stärkere Säuren entbunden; in Freiheit gesetzt nehmen sie sogleich den gasförmigen Zustand an. Die Zersetzung ihrer Salze durch Säuren ist daher von Aufbrausen begleitet.

Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Arsenige Säure, Arseniksäure, Chromsäure.

Arsenige Säure und Arseniksäure werden durch Schwefelwasserstoff in die correspondirenden Schwefelungsstufen, nämlich sulfarsenige Säure und Sulfarseniksäure, welche in den verdünnten Mineralsäuren unlöslich sind, verwandelt. Ihre Gegenwart oder Abwesenheit wird daher bei der Prüfung auf Basen erwiesen; sie machen in der That einen Theil der vierten Gruppe aus. Chromsäure wird durch ebendasselbe Reagens in ein niederes und basisches Oxyd (Chromoxyd), welches der dritten Gruppe angehört, verwandelt. Die Veränderung der Farbe, welche diese Zersetzung begleitet, ist sehr charakteristisch, nämlich die Verwandlung einer gelben oder orangefarbenen Lösung in eine grüne; diese Reduction ist ebenfalls von einer Schwefel-Abscheidung begleitet.

Säuren, welche aus einer neutralen Lösung durch Chlorbarium oder ein lösliches Barytsalz gefällt werden.

Kohlensäure, arsenige Säure, Arseniksäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure.

Die Salze, welche diese Säuren mit Baryt bilden, sind alle in Chlorwasserstoffsäure, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, löslich; die Löslichkeit oder Unlöslichkeit des Barytniederschlags in Säuren ist zugleich für die Gegenwart oder Abwesenheit der Schwefelsäure charakteristisch.

Säuren, welche aus einer neutralen Lösung durch Chlorcalcium oder ein lösliches Kalksalz gefällt werden.

Borsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure.

Phosphorsaurer Kalk und borsaurer Kalk sind in Essigsäure löslich, während oxalsaurer Kalk und Fluorcalcium unlöslich sind. Oxalsaurer Kalk ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich, worin Fluorcalcium unlöslich ist.

Säuren, welche aus einer neutralen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden.

Schwefelwasserstoffsäure, arsenige Säure, Arseniksäure, Chromsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Kieselsäure.

Säuren, welche sowohl aus einer neutralen als auch sauren Lösung durch ebendasselbe Reagens gefällt werden.

Chlorwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure.

Alle Silbersalze dieser Säuren sind in verdünntem Ammoniak, mit Ausnahme des Brom- und Jodsilbers, löslich.

Säuren, welche durch ein Reagens nicht gefällt werden.

Salpetersäure, Chlorsäure.

Die Salze dieser Säuren verpuffen auf glühender Kohle.

Kohlensäure (CO_2).

Diese Säure stellt bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein farbloses, geruchloses und nicht entzündliches Gas dar. Da sie in dem Verhältniss von 1,5 zu 1 schwerer ist als die atmosphärische Luft, so kann sie aus einem Gefässe in ein anderes wie eine Flüssigkeit ausgegossen werden. Sie röthet blaues Lackmuspapier, welches seine ursprüngliche Farbe wieder erhält, wenn sich die Säure verflüchtigt. Sie ist in kaltem Wasser löslich; wird aber die Lösung erhitzt, so entweicht das Gas.

Die neutralen kohlensauren Alkalien sind die einzigen neutralen Salze dieser Säure, welche in reinem Wasser löslich sind. Alle kohlensauren Salze werden bei Gegenwart der übrigen Säuren (Cyanwasserstoffsäure ausgenommen) unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt.

Um die Kohlensäure zu entdecken, setze zu der zu prüfenden Lösung oder zur festen Substanz Chlorwasserstoffsäure. Entwickelt sich Gas, so lasse man, indem man den Daumen auf die Mündung der Probirröhre hält, das Gas sich anhäufen und giesse es in ein mit Kalkwasser halb angefülltes Proberröhrchen ab (wobei man sich versehen muss, dass keine Flüssigkeit mit übergeht). Ist dann Kohlensäure zugegen, so wird ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Kalk erzeugt werden.

Viele kohlensauren Salze lösen sich in freie Kohlensäure haltigem Wasser auf, woraus sie sich beim Kochen unter Austreibung der freien Säure niederschlagen. In diesem Zustande befindet sich auch die meiste Kalkerde, welche im Quell- und Flusswasser vorkommt. Die Incrustirungen, welche sich in den Kesseln bilden, in denen solches Wasser gekocht wird, rühren von der durch das Entweichen der freien Kohlensäure veranlassten Fällung dieser kohlensauren Salze her. Kohlensäure wird im Wasser am besten entdeckt, wenn man Kalkwasser dazu setzt, wodurch nicht allein der

nun gebildete kohlensaure Kalk, sondern auch der, welcher vorher in der Lösung war, gefällt wird. Dieser Vorgang lässt sich in grösserem Masse zur Milderung (Weichmachen) harter Wässer (von erdigen Stoffen durchdrungener Wässer) anwenden.

Alle kohlensauren Salze mit Ausnahme derjenigen der Alkalien verlieren beim Glühen ihre Säure, indem das Metall, je nach der grösseren oder geringeren Affinität zum Sauerstoff, entweder im oxydirten oder im freien Zustande zurückbleibt. Die kohlensauren und doppelt kohlensauren Alkalien wirken auf Reagenspapier wie ein freies Alkali.

Folgende Regeln müssen bei der Prüfung auf diese Säure beobachtet werden. Hat man den zu untersuchenden Körper im festen Zustande, so muss eher als die Säure ein wenig Wasser zugesetzt werden, um die Luft aus den Poren zu entfernen, sonst wird ein deutliches Aufbrausen erfolgen, welches von der Austreibung der atmosphärischen Luft herrührt. Bei kohlensauren Alkalien muss die zersetzende Säure im Ueberschuss zugesetzt werden, sonst kann sich die freigewordene Kohlensäure mit dem unzersetzten Carbonate verbinden, indem sie mit demselben ein Bicarbonat (doppelt-kohlensaures Salz) bildet, und auf diese Weise ein Aufbrausen verhindert werden.

Schwefelwasserstoffsäure (Schwefelwasserstoffgas HS).

Diese Säure stellt bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein farbloses brennbares Gas dar, welches einen höchst unangenehmen, dem fauler Eier gleichenden Geruch besitzt. Es brennt mit blauer Flamme und die Producte der Verbrennung sind schweflige Säure und Wasser. Es ist in Wasser löslich und zwar lösen drei Volumina desselben ein Volumen des Gases auf; diese Lösung röthet Lackmuspapier und erleidet, der Luft ausgesetzt, Zersetzung, indem sich Wasser

bildet und Schwefel in sehr vertheiltem Zustande sich abscheidet.

Die meisten Schwefelmetalle lösen sich unter Zersetzung in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei dann Schwefelwasserstoff entweicht, welches wegen seines charakteristischen Geruchs leicht erkannt wird. Ist die Menge so klein, dass der Geruch keinen hinreichenden Beweis liefert, so kann man es nachweisen, indem man ein Stück mit Bleisalzlösung befeuchtetes Papier über die Mündung der Probirröhre hält, welches braun oder schwarz von dem auf dem Papier gebildeten Schwefelblei gefärbt wird.

Wenn Schwefelverbindungen in Salpetersäure oder Salpeter-Salzsäure aufgelöst werden, so bildet sich neben einer Abscheidung von Schwefel, welcher an seiner Farbe und auch an seinem Verhalten beim Glühen erkannt werden kann, Schwefelsäure. Es wird also bei Schwefelmetallen, welche wegen ihrer Unlöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure in Salpeter-Salzsäure aufgelöst werden müssen, der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt und nicht als Schwefelwasserstoff entweichen. Erhitzt man die Schwefelverbindungen der schweren Metalle in Berührung mit der Luft, so entwickelt sich schweflige Säure, indem das Metall in einigen Fällen unverbunden und in andern als ein Oxyd zurückbleibt. Die Schwefelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden werden bei diesem Prozess in schwefelsaure Salze verwandelt.

Chromsäure (CrO_3).

Die Chromsäure ist eine feste, gefärbte Säure und kommt in schönen karmoisinrothen Nadeln vor, welche an der Luft rasch zerfließen und wovon die Lösung eine tiefe rothbraune Färbung besitzt. Diese Säure wird beim Glühen in Chromoxyd und Sauerstoff zersetzt. Alle ihre Salze sind gefärbt; die neutralen chromsauren besitzen eine gelbe und die sauren oder zweifach chromsauren Salze eine rothe Farbe. Die

meisten Salze sind in Wasser unlöslich; sie sind fast alle in Salpetersäure löslich.

Chromsäure wird, sei es im freien Zustande oder verbunden, durch Schwefelwasserstoffgas zu Chromoxyd reducirt; es werden bei dieser Zersetzung neben der Abscheidung von Schwefel Wasser und einige Oxyde des Schwefels gebildet. Die Veränderung der Farbe, welche diese Zersetzung begleitet, nämlich die Verwandlung der gelben oder roth gefärbten Lösung in eine grüne, ist so charakteristisch, dass sie nicht zu Irrthümern führen kann.

Chromsaure Alkalien kann man aus unlöslichen chromsauren Salzen durch Schmelzen der letztern mit kohlensauren Alkalien erhalten.

Schwefelsäure (Vitriolöl HO, SO_3).

Wasserfreie Schwefelsäure (SO_3) ist eine weisse federartige krystallinische Masse, welche, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, dichte weisse Dämpfe ausstösst. Sie ist frei von den Eigenschaften einer Säure, bis sie sich mit Wasser verbunden hat und in den Hydratzustand übergeht. Das Säurehydrat ist eine schwere, dicke, farblose, ölige Flüssigkeit, welche eine starke Affinität zum Wasser besitzt und mit demselben gemischt einen bedeutenden Grad von Hitze erzeugt. Ihre Affinität zum Wasser ist so gross, dass sie, wenn sie mit organischen Substanzen in Berührung gebracht wird, dieselbe zersetzt, indem sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff entzieht, während der Kohlenstoff als eine schwarze kohlige Masse zurückbleibt, wovon ein Theil sich in Säuren auflöst und derselben eine braune Färbung ertheilt. Wenn Hitze angewendet wird, so oxydirt sich der Kohlenstoff auf Kosten der Schwefelsäure, indem sich Kohlensäure und schweflige Säure bilden; hiervon kann man sich leicht überzeugen, wenn man etwas starke Schwefelsäure auf Zucker giesst. Die Schwefelsäure treibt bei einer Temperatur unter dem Siedpunkt

(326° C) alle andern Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen aus, aber über jene Temperatur wird sie selbst durch nicht flüchtige Säuren ausgetrieben.

Die meisten schwefelsauren Salze, mit Ausnahme der schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian und Blei, sind in Wasser löslich. Die schwefelsauren Alkalien und die drei eben genannten sind die alleinigen Salze dieser Salze, welche durch Glühen nicht zersetzt werden.

Schwefelsaure Salze in verdünnten, organische Stoffe enthaltenden Lösungen werden nach und nach in Schwefelmetalle verwandelt. Wasser kann daher, nachdem es eine lange Zeit hindurch in einer Flasche oder einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt worden ist, Schwefelwasserstoffgas enthalten, obgleich es ursprünglich vollkommen frei von jenem Gase war.

Schwefelsaurer Baryt unterscheidet sich wegen seiner Unlöslichkeit in Säuren von allen andern Barytsalzen; ein lösliches Barytsalz dient zur besten und empfindlichsten Prüfung. Unlösliche schwefelsaure Salze werden durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien vollkommen zersetzt, indem ein schwefelsaures Alkali neben einem kohlensauren Salz oder Oxyd des Metalls entsteht.

Wird ein schwefelsaures Salz mit Kohle und kohlensaurem Natron gemischt, auf der Kohle mit Hülfe der innern Löthrohrflamme geschmolzen, so bildet sich Schwefelnatrium. Wird die mit Wasser befeuchtete Masse auf ein Stück Silber gebracht, so bildet sich ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Borsäure (BO_3).

Diese Säure wird am besten erhalten, wenn man zu einer kochenden concentrirten Lösung von zweifach borsurem Natron (Borax) so viel starke Schwefelsäure setzt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt; beim Erkalten scheidet sich der grössere Theil der Borsäure aus der Lösung in Gestalt farb-

loser Krystallschuppen ab, welche Wasser enthalten. Ge-
glüht schmelzen sie zu einer wasserfreien, glasartigen Masse,
welche, der Luft ausgesetzt, Wasser absorbirt, sich aufbläht
und undurchsichtig wird. Das Säurehydrat ist löslicher in
heissem, als in kaltem Wasser. Verdunstet man eine alka-
lische oder wässrige Lösung dieser Säure, so verflüchtigt
sich ein Theil der Säure mit den Dämpfen des Lösungsmit-
tels, aber allein ist sie vollkommen feuerbeständig in der
Rothglühhitze. Eine besondere Eigenschaft, welche diese
Säure besitzt, ist die, dass sie auf Curcumapapier ebenso
einwirkt als ein freies Alkali, sie wirkt jedoch auf blaues
Lackmuspapier wie andere Säuren ein. Alle borsauen Salze,
mit Ausnahme der Alkalisalze, sind in reinem Wasser fast
ganz unlöslich; sie lösen sich in Säuren und Ammoniaksalz-
haltigem Wasser auf. Sie werden beim Glühen nicht zer-
setzt, sie sind farblos und behaupten sämmtlich, selbst die
sauen Salze, eine alkalische Reaction.

Eine alkoholische Lösung der Borsäure brennt mit einer
grün gefärbten Flamme, welche beim Rühren der Mischung
deutlicher hervortritt. Um ein borsaures Salz zu entdecken,
setze der der Prüfung unterworfenen Substanz starke Schwe-
felsäure und Alkohol oder Holznaphta zu und glühe die Mi-
schung nach und nach. Ist ein borsaures Salz vorhanden, so
werden die Ränder der Flamme eine gelblich-grüne Fär-
bung zeigen, deren Deutlichkeit durch Umrühren der Mischung
mehr hervortritt und deren Intensität durch wiederholtes Aus-
löschen und Anzünden vergrössert wird. Die einzigen Sub-
stanzen, welche hier zu einem Irrthume Veranlassung geben
können, sind in der Mischung etwa vorhandene Kupfersalze,
welche der Flamme ebendieselbe Färbung ertheilen. Ist
dies der Fall, so muss das Kupfer durch Schwefelwasserstoff
entfernt werden, bevor man auf Borsäure prüft.

Phosphorsäure ($3\text{HO}, \text{PO}_5$).

Wasserfreie Phosphorsäure erscheint in Gestalt von weissen Flocken, welche rasch Feuchtigkeit absorbiren. Sie hat eine grosse Affinität zum Wasser, mit dem sie sich in drei verschiedenen Verhältnissen verbindet, in denen sie drei Säuren bildet, welche folgende Constitution haben:

Dreibasische Phosphorsäure ($3\text{HO}, \text{PO}_5$);

Zweibasische Phosphorsäure ($2\text{HO}, \text{PO}_5$);

Einfach basische Phosphorsäure (HO, PO_5).

Eine jede dieser Säuren bildet mit den Basen eine besondere Classe von Salzen.

Die dreibasische Säure ist als die wichtigste die einzige in diesem Werke besprochene. Sie stellt farblose Krystalle dar, welche schnell an der Luft zerfliessen. Wenn sie in einem nassen Platinagefässe erhitzt wird, so verflüchtigt sie sich ohne Rückstand. Die neutralen phosphorsauren Salze sind mit Ausnahme der phosphorsauren Alkalien fast alle in Wasser unlöslich. Der Einfluss der Wärme verwandelt die dreibasischen phosphorsauren Salze in zweibasische und einfach basische, je nach der Atomenzahl des ausgetriebenen basischen Wassers.

Schwefelsaure Talkerde oder ein lösliches Talkerdesalz bringen in wässrigen Lösungen phosphorsaurer Salze, wenn sie concentrirt sind, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Talkerde ($2\text{MgO}, \text{HO}, \text{PO}_5$) hervor. Ein in Wasser weit unlöslicheres Salz wird durch Zusatz von Chlorammonium, Ammoniak und einem Talkerdesalz erzeugt; auf diesem Wege wird nämlich phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ($2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{PO}_5$) niedergeschlagen, welche in reinem Wasser schwach löslich, aber in ammoniakhaltigem Wasser beinahe unlöslich ist. In verdünnten Lösungen erscheint der Niederschlag nur nach vielem Schütteln und zwar nach Verlauf von einiger Zeit. Dieser Versuch kann indes-

sen nur angewandt werden, wenn die phosphorsauren Salze in ammoniakalischen Lösungen löslich sind.

Essigsaures Bleioxyd erzeugt einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd ($3\text{PbO}, \text{P O}_5$), welches in Salpetersäure löslich ist. Wird dieser Niederschlag, nachdem er getrocknet worden ist, in der äussern Löthrohrflamme erhitzt, so wird er beim Erkalten deutlich krystallinisch. Dieser Versuch ist sowohl in Bezug auf die krystallinische Structur des Perlchens, als auch wegen des Umstandes charakteristisch, dass das phosphorsaure Bleioxyd das einzige Bleisalz ist, welches nicht in den metallischen Zustand reducirt wird, wenn man es in der innern Löthrohrflamme erhitzt. Es ist übrigens augenscheinlich, dass, um diesen Versuch einigermaßen werthvoll zu machen, das phosphorsaure Bleioxyd durch Waschen von allem essigsauren Bleioxyd befreit werden muss. Säuert man eine phosphorsäurehaltige Lösung mit Chlorwasserstoffsäure an (im Fall sie nicht schon sauer ist) setzt einige Tropfen Eisenchlorid hinzu und endlich essigsaures Natron im Ueberschuss, so wird ein weisser gallertartiger Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ($2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H O}, 3\text{P O}_5$) erzeugt, welches in freien Mineralsäuren löslich, aber in Essigsäure unlöslich ist. Sollte die Quantität Phosphorsäure sehr gering sein, so wird der Niederschlag erst nach mehreren Stunden erscheinen. Man muss sich jedoch in Acht nehmen, nicht zu viel Eisenchlorid zuzusetzen, weil phosphorsaures Eisenoxyd in essigsaurem Eisenoxyd mehr löslich ist. Dieser Versuch erfordert daher folgende Modificationen, wenn eine bedeutende Menge Eisenoxyd in der der Prüfung unterworfenen Substanz enthalten ist. Versetze die saure Lösung mit essigsaurem Natron im Ueberschuss und dann koche, wodurch alles Eisen in Verbindung mit Essigsäure und Phosphorsäure niedergeschlagen wird. Nachdem filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen worden, digerire ihn in Schwefelammonium, wodurch das Eisen in unlösliches Schwefeleisen verwandelt wird, während die Phos-

phorsäure in Verbindung mit Ammoniak in die Lösung eingeht. Die ammoniakalischen Filtrate prüfe auf diese Säure mit Hülfe von Chlorammonium und schwefelsaurer Talkerde.

Ausserordentlich empfindlich ist für die Erkennung der Phosphorsäure das molybdänsaure Ammoniak, und es lassen sich daher durch dieses Reagens die geringsten Spuren von Phosphorsäure in den meisten Salzen und Mineralien nachweisen. — Um diese sehr charakteristische Reaction hervorzurufen, bringe man zunächst in eine Probirröhre ein wenig molybdänsaures Ammoniak und eine solche Quantität Salpetersäure, dass der sich im Anfange bildende Niederschlag verschwindet. Kocht man alsdann dieses Gemenge, nachdem man zuvor die ein wenig Phosphorsäure enthaltende Flüssigkeit zugesetzt hat, so wird sich eine intensiv gelbe Färbung zeigen und sich ein gelber in Salzsäure unlösliche Niederschlag abscheiden.

Oxalsäure (HOC_2O_3 oder $\text{HO}\bar{\text{O}}$).

Oxalsäure krystallisirt aus ihren wässerigen Lösungen in vierseitigen Prismen. Diese Krystalle enthalten drei Atome Wasser, von denen eins wesentlich ist ($\text{HO}, \text{C}_2\text{O}_3 + aq$). Wenn beim Erwärmen die beiden andern unwesentlichen Atome (das Krystallwasser) entwichen sind und das Oxalsäurehydrat als ein weisses Pulver zurückbleibt, welches in offenen Gefässen bei 180°C schmilzt, so sublimirt sich die Säure bei fortgesetztem Erhitzen und wird zum Theil zersetzt. Die Oxalsäure ist in Wasser löslich und sehr giftig. Gewöhnlich reiht man sie in die Classe der organischen Säuren ein, aber da ihre Salze beim Glühen einen Kohlenstoff enthaltenden Rückstand nicht liefern, so haben Manche sie in der Reihe der unorganischen Säuren aufgeführt. Alle oxalsauen Salze werden in der Rothglühhitze zersetzt, indem die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt wird. Wenn die Basis, mit welcher die Säure verbunden war, ein Alkali oder eine alkalische Erde ist, so bleibt sie als ein kohlensaures

Salz zurück; die anderen Basen dagegen werden immer je nach ihrer grösseren oder geringeren Affinität zum Sauerstoff im oxydirten oder metallischen Zustande zurückbleiben.

Kalkwasser und alle löslichen Kalksalze bringen in den Lösungen der Oxalsäure und oxalsauren Salze, selbst wenn sie sehr verdünnt sind, einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk hervor, welcher in Essigsäure unlöslich ist.

Wird concentrirte Schwefelsäure zu trockener Oxalsäure und einem oxalsauren Salze gesetzt, so entzieht sie auf der einen Seite das Constitutionswasser und auf der andern Seite die Basis der wasserfreien Säure (C_2O_3), welche, da sie nicht allein existiren kann, sich in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt. Diese beiden Gase entweichen unter Aufbrausen, und wenn man ein Licht an die Mündung der Probirröhre hält, so wird letzteres mit blauer Flamme brennen.

Fluorwasserstoffsäure (HF).

Diese Säure gewinnt man durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Fluorcalcium (Flussspath). Das gepulverte Mineral wird mit der Säure in einer bleiernen Retorte erhitzt und die Säure condensirt sich in einer Vorlage von demselben Metall. Sie bildet eine sehr flüchtige, stark saure und ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar. Sie verbrennt die Haut wie rothglühendes Eisen, indem sie ein Geschwür veranlasst, welches nicht leicht geheilt wird. Sie unterscheidet sich von allen andern Säuren dadurch, dass sie die unlösliche Kieselsäure und die kieselsauren Salze auflöst, weshalb sie auch nicht in Glasgefässen bereitet und aufbewahrt werden kann.

Um das Fluor in einer Verbindung zu entdecken, nimm eine Glasplatte, mit Bienenwachs überzogen, welches hier und da vermittelst eines spitzen Instruments auseinander gemacht worden ist, lege es auf einen Platinatiegel, der pulverisirte Fluorverbindung und starke Schwefelsäure enthält und erhitze das Platinagefäss ungefähr eine Viertelstunde hindurch. Durch Entfernung des Wachses mit Hülfe von Ter-

pentinöl wird man die freigegebenen Theile in Glas geätzt finden.

Um das Wachs vor Schmelzen zu bewahren, muss die äussere Oberfläche mit Wasser befeuchtet werden und die angewandte Hitze nicht zu gross sein. Diese Methode kann jedoch nicht angewandt werden, wenn Kieselsäure gegenwärtig ist.

Wenn Fluorwasserstoffsäure mit Kieselsäure zusammentrifft, so werden die beiden Verbindungen gegenseitig zersetzt, indem Fluorsilicium (Fluorkiesel SiF_2) und Wasser gebildet wird. Sollte die geprüfte Verbindung sowohl Kieselsäure als auch Fluor enthalten, so wird Fluorsilicium und nicht Fluorwasserstoffsäure durch die Schwefelsäure ausgetrieben.

Um Fluor neben der Gegenwart von Kieselsäure zu entdecken, muss die der Prüfung unterworfenene Verbindung fein gepulvert und mit starker Schwefelsäure in einer trockenen Röhre behandelt werden. Wenn das ausgestossene Gas durch eine innerhalb befeuchtete Röhre geleitet wird, so wird die innere Oberfläche mit einem Absatz von Kieselsäure bedeckt, welcher die Röhre weniger durchsichtig machen wird. Diese Ablagerung rührt von der Zersetzung her, welche das Fluorsilicium bei Gegenwart von Wasser erleidet, nämlich von der Zersetzung in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure (HF, SiF_2). Wird eine Fluorverbindung mit zweifach schwefelsaurem Kali in einem Kölbchen erhitzt, so wird die Fluorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, welche leicht durch seine Eigenschaft, Glas zu ätzen, erkannt wird.

Kieselsäure (Siliciumsäure SiO_3).

Diese Säure kommt in zwei Modificationen vor; die eine ist in Wasser und Säuren löslich, die andere wird nur von Fluorwasserstoff afficirt. Die lösliche wird durch Erhitzen in eine lösliche Form gebracht, die unlösliche Modification wird durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien löslich ge-

macht. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser und Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung, scheidet sich Kieselsäurehydrat in gelatinöser Form ab, welches in Wasser löslich ist. Die kieselsauren Alkalien sind die einzigen Salze dieser Säure, welche in Wasser löslich sind.

Auf Zusatz von Chlorammonium zu einer Lösung eines kieselsauren Alkalis entsteht ein gelatinöser Niederschlag*).

Die Abscheidung der Kieselsäure aus einer wässrigen Lösung eines Silicats auf Zusatz einer Säure hängt von der Beträchtlichkeit des vorhandenen Wassers ab. Wenn es hinreichend ist, um sie aufzulösen, so tritt keine Abscheidung aus. Um diese Säure in einer wässrigen Lösung zu entdecken, muss eine Portion der Flüssigkeit neben etwas Chlorwasserstoffsäure zum Trocknen verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt werden. Wenn ein weisses Pulver zurückbleibt, so muss vor dem Löthrohre mit Soda auf Kieselsäure geprüft werden.

Die durch lösliche Kieselsäure gebildeten Verbindungen sind in Verbindung mit andern Basen unlöslich in Wasser, aber sie werden durch kochende Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure zersetzt, indem sich die Kieselsäure als ein gelatinöses Hydrat abscheidet, während die zersetzende Säure sich mit der freigewordenen Basis verbindet.

Die Verbindungen der unlöslichen Kieselsäure müssen, um sie zu zersetzen, mit einem kohlensauren Alkali geschmolzen oder mit Fluorwasserstoffsäure behandelt werden.

Wird Kieselsäure mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre geschmolzen, so bildet sich eine durchsichtige farblose Perle, während Kohlensäure ausgetrieben wird. Eine kleine Quantität Natron muss nur angewandt werden, da keine klare Perle entsteht, wenn es im Ueberschuss zugesetzt wird.

*) Dieser Niederschlag ist Kieselsäurehydrat.

Chlorwasserstoffsäure (HCl) (Acid muriaticum).

Diese Säure ist ein durchsichtiges, farbloses Gas von einem stechenden, sauren, erstickenden Geruch, und an der Luft stark rauchend. Es wird von Wasser in grossen Portionen absorbirt, indem es die gewöhnliche flüssige Chlorwasserstoffsäure bildet, welche eine völlige Lösung des Gases in Wasser ist.

Erhitzt man eine Chlorverbindung mit Manganhyperoxyd (Mn O_2) und Schwefelsäure, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seinem Geruch und grünlich gelben Farbe erkannt wird.

Wird chromsaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich ein braunrothes Gas, chromsaures Chromsuperchlorid ($\text{Cr Cl}_3 \cdot 2 \text{Cr O}_3$), welches sich zu einer blutrothen Flüssigkeit verdichtet. Auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss verändert sich die Farbe in eine gelbe, von der Bildung des neutralen chromsauren Ammoniaks herrührend; nach Zusatz einer Säure geht die gelbe Farbe in eine röthlich gelbe Farbe über, welches durch die Bildung eines sauren, chromsauren Salzes verursacht wird.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) (Acid Borussicum, $\text{H, C}_2 \text{N}$ oder H Cy).

Diese Säure ist eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzten Radical Cyan ($\text{C}_2 \text{N}$).

In ihrem wasserfreien Zustande ist die Cyanwasserstoffsäure eine farblose, flüchtige, brennbare Flüssigkeit, welche einen starken, dem der bittern Mandeln gleichenden Geruch besitzt. Wasser löst sie in allen Verhältnissen auf; sowohl in ihrem concentrirten, als auch verdünnten Zustande erleidet sie schnell eine Zersetzung, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird. Da sie ausserordentlich giftig ist, so erfordert sie mit Sorgsamkeit gebraucht zu werden. Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden

sind in Wasser löslich; ihre Lösungen besitzen eine alkalische Reaction und werden unter Befreiung von Cyanwasserstoffsäure durch die schwächste Säure zersetzt.

Setzt man zu einer Lösung von freier Cyanwasserstoffsäure oder einer Cyanverbindung mit alkalischer Basis Kali und eine Mischung von einem Eisenoxyd- und Oxydulsalze, so wird ein grünlich blauer Niederschlag erzeugt, welcher auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sich wieder auflösen wird, indem sich Berlinerblau niederschlägt.

Wenn freie Cyanwasserstoffsäure zu Schwefelammonium, einen Ueberschuss von Schwefel enthaltend, gesetzt wird, so nimmt die Säure etwas Ammoniak und Schwefel auf, indem sie hiermit Schwefelcyanammonium (NH_4CyS_2) bildet, welches gemeinschaftlich mit allen andern löslichen Sulfolcyaniden die Eigenschaft besitzt, mit Eisenoxydsalzen eine tiefblutrothe Farbe hervorzubringen. Diese Probe kann bei der qualitativen Analyse auf folgende Weise Anwendung finden. Hat man eine Lösung, welche auf freie Cyanwasserstoffsäure geprüft werden soll, so bringt man eine Portion der fraglichen Flüssigkeit in ein Uhrglas; ein anderes Uhrglas, welches genau passt, wird über dasselbe gedeckt, und ein Tropfen Schwefelammonium, Schwefel im Ueberschuss enthaltend, wird in das Centrum des zugedeckten Glases gebracht; nachdem man es nun einige Minuten stehen gelassen, wird der Tropfen Flüssigkeit bei einer niedern Temperatur zur Trockene verdunstet; das Residuum wird wieder in einem Tropfen Wasser aufgelöst und Schwefelcyan mittelst Eisenchlorid geprüft. Ist das Cyan mit Metall verbunden, so muss Schwefelsäure zusammen mit der vermuthlich Cyan enthaltenden Substanz in das Uhrglas gebracht werden.

Bromwasserstoffsäure (HBr).

Diese Säure gleicht in ihren Eigenschaften genau dem Chlorwasserstoffsäuregase. Sie wird durch Chlor zersetzt, indem sich Brom frei abscheidet und Chlorwasserstoffsäure bildet.

Bromsaure Salze werden durch Chlor, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure unter Freiwerden von Brom zer-
setzt, welches der Flüssigkeit eine gelblich rothe Farbe er-
theilt. Brom ist in Aether löslich und färbt den Stärkekleister
orange.

Um Brom in einer Verbindung zu entdecken, leite man
Chlorgas durch die Lösung oder setze eine wässrige Lösung
dieses Gases hinzu; indem sich alsdann Brom frei abscheidet,
wird die Flüssigkeit gelblich roth gefärbt, es sei denn, dass
die Quantität sehr klein ist. Wird die Lösung nun mit Aether
geschüttelt, so wird alles Brom aus der Flüssigkeit entfernt,
indem es sich auflöst und eine gelb gefärbte Lösung bildet.
Schüttelt man die ätherische Lösung mit Kali, so wird die
Farbe verschwinden, indem sich Bromkalium und bromsaures
Kali bildet. Durch Verdunsten der Lösung zur Trockene
und Schmelzen des Rückstandes wird bromsaures Kali in
Bromkalium verwandelt. Beim Erhitzen des Broms mit Man-
ganhyperoxyd und Schwefelsäure in einer kleinen Retorte
werden gelblich rothe Dämpfe ausgestossen, wofern nicht die
Quantität sehr klein ist. Werden diese Dämpfe mit Stärke-
kleister in Berührung gebracht, so ertheilen sie demselben
eine orange-gelbe Farbe, welche an der Luft verschwindet.

Jodwasserstoffsäure (HJ).

Diese Säure und ihre Verbindungen gleichen in ihren
Eigenschaften den correspondirenden Chlor- und Bromver-
bindungen. Manche Jodverbindungen mit den schweren Me-
tallen sind in Wasser löslicher als die correspondirenden Chlor-
verbindungen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus den
Lösungen der Jodverbindungen einen gelblich grünen Nie-
derschlag von Quecksilberjodür (HgJ).

Quecksilberchlorid fällt einen rothen Niederschlag
von Quecksilberjodid, welcher im Ueberschuss von Chlor-
kalium oder Jodkalium löslich ist.

Lösliche Bleisalze fällen einen orange-gelben Niederschlag von Jodblei (PbJ). Jod bildet in freiem Zustande mit Stärke, selbst in sehr verdünnten Lösungen, einen tief-blauen Niederschlag von Jodstärkemehl. Ist Jod mit Wasserstoff oder einem Metall verbunden, so muss es, bevor man mit Stärke prüft, in Freiheit gesetzt werden.

Salpetersäure befreit das Jod von seinen Wasserstoffgas- und metallischen Verbindungen, indem Stickoxydgas entweicht. Das freigewordene Jod ertheilt der Lösung eine bräunlich gelbe Färbung, und wenn sie concentrirt ist, scheidet sich ein Theil Jod als ein schwarzer Niederschlag ab. Werden feste Jodverbindungen mit Salpetersäure erhitzt, so entweicht Jod in schön violetten Dämpfen, welche sich an den kälteren Theilen des Gefässes als ein schwärzliches Sublimat condensiren.

Chlorgas befreit das Jod ebenfalls aus seinen Verbindungen, aber wenn ein Ueberschuss zugesetzt wird, verbinden sie sich mit einander, indem sie ein farbloses Chlorid bilden.

Erhitzt man Jodverbindungen mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, so steigt Jod in violett gefärbten Dämpfen auf, welche leicht erkannt werden. Um Jod in einer Verbindung zu entdecken, setze zur Lösung Salpetersäure und nach und nach dünnen Stärkekleister. Die Flüssigkeit wird eine blaue oder schwärzlich blaue Färbung erhalten, welche von der Bildung des Jodstärkemehls herrührt. Eine sehr gute Methode der Abscheidung des Jods aus seinen Verbindungen in trockenem Zustande, und dasselbe zu entdecken, ist die Verbindung in eine Flasche zu bringen und concentrirte Schwefelsäure hinzuzusetzen, die Flasche mit einem Stöpsel lose zu verschliessen, mit welchem ein Stück mit Stärkekleister befeuchtetes Papier verbunden ist. Nach Verlauf von einigen Stunden wird dieser eine blaue Färbung erhalten.

Wenn eine Lösung, einen Theil schwefelsaures Kupfer und $2\frac{1}{2}$ Theil schwefelsaures Eisenoxydul enthaltend, zur Lösung einer Jodverbindung gesetzt wird, so wird ein

weisser Niederschlag von Kupferjodür (Cu_2J) gebildet. Das schwefelsaure Eisenoxydul wird zugesetzt, um das schwefelsaure Kupferoxyd in ein Oxydulsalz zu verwandeln*).

Wenn Verbindungen der nicht metallischen Elemente: Brom, Jod, Chlor, und des zusammengesetzten Körpers Cyan in einer Mischung zusammen vorkommen, so ist es schwierig sie zu entdecken. Der folgende ist vielleicht der leichteste und genügendste Gang. Der in Salpetersäure unlösliche Niederschlag wird gewaschen und mit verdünntem Ammoniak behandelt, welches das Chlorsilber und Cyansilber, im Fall es gegenwärtig ist, auflöst, während Brom- und Jodsilber ungelöst zurückbleiben.

Zu der ammoniakalischen Lösung, welche Cyan- und Chlorsilber enthalten kann, wird Salpetersäure im Ueberschuss gesetzt. Bildet sich alsdann ein Niederschlag, so beweist dieser, dass eins von ihnen oder beide vorhanden sind. Ein Theil der ursprünglichen Lösung wird entweder durch Berlinerblau oder Schwefelammonium auf Cyan geprüft. Ist es nicht vorhanden, so rührt der durch Salpetersäure in der ammoniakalischen Lösung erzeugte Niederschlag lediglich von der Gegenwart des Chlors her. Sollte aber Cyan gegenwärtig sein, so muss jene Portion des Silberniederschlages, welcher in Ammoniak gelöst oder durch Salpetersäure gefällt wird, gesammelt, getrocknet und geglüht werden; hierdurch wird das Cyansilber zersetzt, indem es metallisches Silber zurücklässt, während das Chlorsilber unverändert zurückbleibt. Um einen weiteren Beweis für die Gegenwart des Cyans zu liefern, setze Chlorwasserstoffsäure zu dem salpeter-

*) Versetzt man Auflösungen von Jodwasserstoffsäure oder Jodmetalle, selbst wenn sie sehr verdünnt sind, mit Palladiumchlorür oder salpetersaurem Palladiumoxydul, so wird dadurch ein braunschwarzer Niederschlag von Palladiumjodür in denselben hervorgebracht, welches in kalter Salpetersäure oder Salzsäure gar nicht oder kaum löslich ist, dagegen in Salzlösungen sich nur theilweise löst. D. Ueb.

sauren Filtrat. Diese wird das ursprünglich mit Cyan verbundene Silber als Chlorsilber fällen.

Um Brom und Jod zu entdecken, prüfe die ursprüngliche Lösung auf letzteres mittelst Salpetersäure und Stärke. Wenn Jod gefunden wird, so entferne es aus einer andern Portion der ursprünglichen Lösung mittelst eines Kupferoxydulsalzes, setze zu dem Filtrat Chlor und schreite auf dem geeigneten Wege zur Prüfung auf Brom.

Salpetersäure (HO, NO_5).

Das Salpetersäurehydrat stellt, wenn es rein ist, eine farblose Flüssigkeit dar, welche an der Luft stark raucht. Diese Säure wirkt in concentrirtem Zustande auf organische Substanzen schnell zerstörend ein; sind diese stickstoffhaltig, so werden sie gelb gefärbt. Sie oxydirt sämmtliche Metalle mit Ausnahme von Gold, Platina und einigen seltneren, indem sie selbst zu Stickoxydgas (NO_2) reducirt wird, welches sich in Berührung mit der Luft in rothe Dämpfe von salpetriger Säure (NO_4) verwandelt. Alle Oxyde, mit Ausnahme des Zinn- und Antimonoxyds lösen sich in dieser Säure auf.

Sämmtliche neutralen salpetersauren Salze sind in Wasser löslich und nur einige basische Salze sind darin unlöslich. Alle Salze dieser Säure werden durch eine starke Glühhitze zersetzt, indem die salpetersauren Alkalien Sauerstoff und Stickstoff und die übrigen Sauerstoff und salpetrige Säure oder auch Unter-Salpetersäure abgeben. Wenn die salpetersauren Salze bei Gegenwart von oxydationsfähigen Substanzen geglüht werden, so verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs mit ihnen, während zugleich eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs entweicht. In einigen Fällen ist die Verbindung von einem heftigen Knall begleitet und in andern von lebhaftem Funkensprühen.

Um die Salpetersäure in einer Lösung zu entdecken, versetze diese mit dem vierten Theile ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure, und wirf, nachdem die Mischung sich

abgekühlt hat, einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul hinein, alsdann wird dieser selbst oder die ihn unmittelbar umgebende Flüssigkeit sich dunkelbraun färben. Diese Farbe rührt von der Bildung einer eigenthümlichen Verbindung des Stickoxyds mit dem Eisenoxydulsalze her, welches durch die Hitze zerstört wird, indem Stickoxydgas entweicht. Wenn eine Basis gegenwärtig ist, welche durch Schwefelsäure gefällt wird, so muss sie durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen und die Flüssigkeit filtrirt werden, bevor die Prüfung angewandt wird.

Wenn salpetersaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart von Kupferdrehsplätzen erhitzt werden, so entwickelt sich Stickoxydgas, welches in Berührung mit der Luft rothe Dämpfe bildet, welche von der Verwandlung in salpetrige Säure herrühren. Dieser Versuch muss in einer engen Röhre vorgenommen werden. Die Färbung wird am besten beobachtet, wenn man von oben in das Röhrchen der Länge nach hineinsieht*).

Chlorsäure (HO, ClO_5).

Diese Säure stellt im concentrirten Zustande eine gelbe ölige Flüssigkeit dar, deren Geruch dem der Salpetersäure gleicht.

Sämmtliche chlorsauren Salze sind in Wasser löslich. Sie werden durch Glühen zersetzt, indem Sauerstoffgas entweicht und ein Chlormetall zurückbleibt. Mit organischen Substanzen erhitzt, verpuffen sie mit weit grösserer Heftigkeit als die salpetersauren Salze. Um diese Säure zu entdecken,

*) Wird der Lösung eines salpetersauren Salzes Schwefelsäure und so viel schwefelsaure Indigolösung zugesetzt, dass die Flüssigkeit schwach hellblau erscheint, und die Mischung bis zum Kochen erhitzt, so verschwindet die blaue Farbe, da sich der Indigo auf Kosten des Sauerstoffs der nun freigewordenen Salpetersäure oxydirt hat; die Flüssigkeit wird daher schwach gelblich oder farblos erscheinen. — Freies Chlor entfärbt übrigens auf dieselbe Weise. D. Ueb.

setze zu einer kleinen Quantität der der Prüfung unterworfenen festen Substanz in der Kälte einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure. Das chlorsaure Salz wird alsdann zersetzt, indem sich schwefelsaures Kali und überchlorsaures Kali (KO, ClO_7) neben einem grünlich gelb gefärbten Gase (chloriger Säure Cl O_4) bildet, welches entweicht. Das Erhitzen muss vermieden werden und die untersuchten Mengen klein sein, um eine laute und heftige Explosion zu verhindern*).

Organische Säuren.

Die organischen Säuren können nicht mit ebenderselben Sicherheit und Genauigkeit entdeckt werden, als die unorganischen. Es sind nur die beiden Säuren allein, welche am gewöhnlichsten vorkommen, hier aufgenommen worden.

Weinsäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ oder $2\text{HO}, \bar{\text{T}}$).

Die Weinsäure kommt in Gestalt grosser rhomboëdrischer farbloser Prismen vor, welche in Wasser löslich sind und einen angenehmen sauren Geschmack haben; ihre kurze Zeit hindurch aufbewahrte Lösung erleidet eine Zersetzung.

Die Weinsäure und ihre Salze verbreiten erhitzt einen eigenthümlichen Geruch.

Chlorbarium erzeugt in den Lösungen weinsaurer Salze einen weissen Niederschlag von weinsaurem Baryt, welcher in ammoniakalische Salze enthaltenden Lösungen löslich ist.

Chlorcalcium fällt aus den Lösungen der weinsauren Salze einen weissen Niederschlag von weinsaurem Kalk welcher in Essigsäure und in Lösungen von Ammoniaksalzen sich auflöst. Er unterscheidet sich von phosphorsaurem und borsurem Kalk durch Auflösen in einer kalten Aetzkallilösung, aus welcher er sich beim Kochen abscheidet und wieder gelöst wird, sobald die Flüssigkeit erkaltet.

*) Chlorsäure oxydirt und entfärbt den Indigo ebenso wie Salpetersäure.
D. Ueb.

Essigsäure ($\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 = \text{HO}, \bar{\text{A}})$.

Die essigsauren Salze sind löslich, aber die Quecksilber- und Silbersalze sind die am wenigsten löslichsten. Die Eisenoxydsalze ertheilen den Lösungen der essigsauren Salze eine blutrothe Farbe.

Wenn essigsaure Salze mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt werden, so bildet sich Essigäther, welcher leicht an seinem charakteristischen Geruch erkannt wird.

SECHSTES KAPITEL.

Prüfung der Flüssigkeiten und festen Körper.

Vorprüfung einer Flüssigkeit.

Der Schüler beginnt, nachdem er die verschiedenen Gruppen von Basen und Säuren in der vorhin beschriebenen Weise durchgegangen, die Analyse der Flüssigkeiten, in denen er sich mit Ausnahme der organischen Säuren*) auf alle die verschiedenen, in dem Werke abgehandelten Substanzen gefasst machen muss.

*) Es wird in mancher Beziehung für den Schüler zweckmässig sein, wenn er sich mit der Entdeckung der organischen Säuren nicht eher beschäftigt, bis er in die Prüfung fester Körper eingeweiht ist. Er wird folglich sich in der Praxis immer erst überzeugen müssen, ob organische Säuren in einer Lösung wirklich vorhanden oder abwesend sind, ehe er die eigentliche Analyse beginnt, da die Gegenwart der fixen organischen Stoffe die Entdeckung mancher unorganischen Substanzen verhindert; er wird ebenfalls in der Praxis häufig die Flüssigkeit von dem festen Theile einer Lösung zu trennen haben, um gewiss zu sein, dass die Flüssigkeit Wasser und nicht etwa irgend eine andere Flüssigkeit ist. Hiervon wird er sich überzeugen, wenn er die destillirte Flüssigkeit in Bezug auf Geruch, Geschmack, Siedpunkt, specifische Schwere etc. prüft.

1) Um sich zu überzeugen, ob ein fester Körper in der Lösung ist, verdunste einen Theil der Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockene auf Platinablech. Bleibt kein Rückstand, so ist es wahrscheinlich reines Wasser, welches sich noch mehr bestätigt, wenn kein Einfluss auf Reagenspapier ausgeübt wird. Bleibt ein Rückstand, welcher sich bei erhöhter Temperatur verflüchtigt, so können die einzigen vorhandenen basischen Substanzen nur Ammoniak, Quecksilber, Arsen und Antimon sein. Ist der Rückstand flüchtig oder wenigstens nicht vollständig, so müssen ausser diesen noch andere Substanzen gegenwärtig sein. In beiden Fällen ist erforderlich, den folgenden Versuch auszuführen.

2) Die Lösung wird durch gut bereitetes Reagenspapier auf ihre Neutralität etc. geprüft. Ein jeder der drei Fälle, welche vorkommen können und die Schlüsse, zu denen sie führen, werden in den Paragraphen a, b und c abgehandelt.

a. Die Lösung ist neutral. Eine grosse Anzahl von Substanzen muss also abwesend sein, weil die neutralen Salze des grösseren Theils der Metalle eine saure Reaction zeigen. Die einzigen Salze, welche auf Reagenspapiere neutral reagiren, sind die Silber- und Mangansalze und einige Salze der Alkalien und alkalischen Erden. Die Alkalien, alkalischen Erden, Silber und Mangan sind die einzigen basischen Substanzen, welche also gegenwärtig sein können; um aber noch weiter zu entscheiden, setze zu einem Theil der Lösung kohlensaures Natron. Entsteht kein Niederschlag, so sind die alkalischen Erden, Silber- und Manganoxycide abwesend; im Fall aber ein Niederschlag gebildet wird, können alle diese Substanzen vorhanden sein.

b. Die Lösung ist sauer. Die Acidität kann von der Gegenwart einer freien Säure, eines sauren Salzes oder von einem neutralen Salze mit saurer Reaction herrühren. Um sich zu überzeugen, welcher von diesen Ursachen

sie die Acidität verdankt, stelle das Ende eines Glasstabes, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron befeuchtet, in einen Theil der in einem Uhrglase befindlichen Flüssigkeit. Wird die Lösung trübe und bleibt es, so zeigt dies die Gegenwart eines neutralen Salzes an; wenn sie wieder hell wird, so rührt die Reaction entweder von einem sauren Salze oder einer freien Säure her. Kohlensaure Salze und Schwefelverbindungen können in einer sauren Lösung nicht gegenwärtig sein.

- c. Die Lösung ist alkalisch. Die Alkalinität kann von einem kohlensauren, kieselsauren, borsauren oder phosphorsauren Alkali herkommen oder sie kann von der Gegenwart eines freien Alkalis oder alkalischen Erde herrühren oder von Cyan- und Schwefelverbindungen dieser Metalle. Rührt die Alkalinität von Ammoniak oder seinem kohlensauren Salze her, so muss eine grosse Anzahl von Substanzen (jene, welche in diesen Reagentien unlöslich sind) abwesend sein. Im Fall sie dieselbe der Gegenwart fixer Alkalien oder ihren kohlensauren Salzen verdankt, wird noch eine grössere Zahl von Substanzen ausgeschlossen. Wenn sie durch Schwefelmetalle der Alkalien oder alkalischen Erden veranlasst wird, so müssen alle Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser und Schwefelalkalien unlöslich sind, abwesend sein.

Nachdem die Vorversuche vollständig ausgeführt worden sind, muss die eigentliche Analyse begonnen werden, indem man alle Substanzen in Gruppen und diese endlich in Glieder theilt, wie in dem ersten Theile dieses Werkes angegeben worden. Die basischen Substanzen werden in der Analyse zuerst bestimmt. Wenn diese entdeckt worden sind, so können richtige Schlüsse gezogen werden, sowie über die Säuren, welche abwesend sein müssen.

Wenn zum Beispiel Baryt in einer wässrigen Lösung gefunden wurde, so müssen dann die Säuren, welche mit demselben in Wasser unlösliche Salze bilden, abwesend sein.

Der Schüler darf niemals die ganze Lösung zu seiner Prüfung benutzen, sondern muss sich eine Portion für einen unvorhergesehenen Fall und für bestätigende Versuche reserviren.

Enthält die der Prüfung unterworfenene Flüssigkeit unorganische Stoffe vertheilt*), so müssen die letzteren, nachdem sie durch Filtration getrennt worden sind, nach den in dem Kapitel über feste Körper beschriebenen Methoden in Lösung gebracht werden. Die festen und flüssigen Theile müssen in den meisten Fällen besonders geprüft werden.

Prüfung fester Körper.

Vorprüfung fester Substanzen.

Die Substanz wird zuerst auf ihren Glanz, Farbe, Geruch und ob sie krystallinisch oder amorph ist, geprüft, da diese Eigenschaften häufig ein Mittel für die Classification liefern. So wird ein metallischer Glanz wahrscheinlich ein reines Metall oder eine Legirung anzeigen. Eine blaue Farbe wird die wahrscheinliche Gegenwart eines Kupfersalzes, eine krystallinische Structur das wahrscheinliche Vorhandensein eines Salzes anzeigen.

Die Substanz wird zunächst den verschiedenen in der Tabelle beschriebenen Löthrohrversuchen unterworfen. Bei diesen Versuchen dürfen nur kleine Quantitäten der Substanzen im Pulverzustande angewandt werden, denn wenn zuviel genommen wird, so sind unsichere Resultate die Folge davon.

*) Die Methode, eine Lösung, welche dick oder trübe von organischen Substanzen ist für die Analyse zu bereiten, ist unter der Rubrik: „Feste, organische Stoffe enthaltende Substanzen“ angegeben.

Tafel IX.

1. Cursus der Löthrohrversuche, denen die Substanzen unterworfen werden müssen, bevor ihre Analyse auf nassem Wege beginnt.

Erhitze die Substanz in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit Hülfe einer Spirituslampe.

Niederschlag an den kalten Theilen der Röhre { Wasser .. { Prüfe, ob es alkalisch oder sauer reagirt; im ersten Falle ist wahrscheinlich Ammoniak vorhanden.

Ein gelbes Sublimat { Schwefel. { Rührt entweder von seiner Gegenwart im freien Zustande oder der parziellen Reduction einer Schwefelverbindung her.

Die Substanz färbt sich schwarz { Organische Stoffe... { Kohle bleibt zurück.

Flüchtige Oxyde { Antimonoxyd ... { Sublimirt sich ohne Schmelzung.
 { Arsenige Säure .. { Verdichtet sich in weissen Krystallen.
 { Arseniksäure .. { Verwandelt sich in arsenige Säure und Sauerstoff.

Flüchtige Salze { Ammoniaksalze. { Verflüchtigen sich unverändert, ausgenommen wenn das Alkali mit fixen Säuren verbunden ist.
 { Meistens Quecksilbersalze ... { Gelbes Sublimat: Quecksilberjodür.

Wenn die Substanz vollkommen flüchtig ist, so braucht nur auf Ammoniak, Quecksilber, Arsen und Antimon geachtet werden.

2. Cursus der Löthrohrversuche.

Erhitze die Substanz in einer an beiden Enden offenen und schräg gehaltenen Glasröhre.

Weisse Sublimat { Ammoniaksalze.
 { Antimonoxyd.
 { Arsenige Säure.
 { Wismuthoxyd { Schmilzt zu bräunlich gelben Tropfen, wenn es erhitzt wird.
 { Quecksilberverbindungen.
 { Chlorblei ... { Schmilzt gleich, sobald es erhitzt wird.
 { Schwefelsaures Bleioxyd. { Bildet sich durch die Oxydation der Schwefelverbindung.

Die Substanz färbt sich schwarz. { Kobaltoxydul { Es entwickeln sich saure Dämpfe.
 { Kupferoxyd .
 { Organische Materie { Empyreumatische Dämpfe.

Saure Dämpfe { Fluorverbindungen ... Aetzen Glas.
 { Schwefelverbindungen { Geben einen Geruch nach schwefl. Säure von sich.

Arsenige Säure, Wismuthoxyd und Antimonoxyde können als solche in der ursprünglichen Substanz existirt haben, oder sie können bei der Operation durch Oxydation ihrer Metalle oder Schwefelmetalle gebildet worden sein.

3. Cursus der Löthrohrversuche.

Setze die Substanz der innern Löthrohrflamme auf Kohle aus.

Erfolgt eine Verpuffung, so wird dadurch die Gegenwart eines chloresauren oder salpetersauren Salzes angezeigt.

Substanzen, welche sich verflüchtigen oder in Dampf- form entweichen.

Quecksilber, Arsen, Cadmium, Antimon, Schwefel und Blei theilweise.

Farbe der verschiedenen Sublimat.

Quecksilber } weiss.
 Zink }
 Ammoniak }

Antimon weiss, der Flamme eine grünlich- blaue Färbung ertheilend.

Cadmium roth-braun.

Substanzen, welche sich nicht verflüchtigen.

Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Zinn, Gold, Platina, Kobalt, Nickel, Man- gan, Eisen, Aluminium, Chrom, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Na- trium, Kalium, Kieselerde etc.

Substanzen, welche gefärbte Be- schläge liefern.

Blei } gelb.
 Wismuth }

Substanzen, welche unschmelzbar sind, aber leuchten.

Thonerde, Baryt, Stron- tian, Kalk und Talkerde und ihre Salze.

Substanzen, welche schmelzen, aber in die Kohle einziehen.

Die Salze der fixen Al- kalien.

Folgende Körper ertheilen der Flamme eine charakteristische Farbe:

Kupfer tief grün.
 Baryt und Borsäure . . . hell grün.
 Strontian dunkel carmoisinroth.
 Kalk gelbroth.
 Kali violett.
 Natron gelb.

4. Cursus der Löthrohrversuche.

Mische die Substanzen mit kohlensaurem Na- tron und die Mischung setze auf der Kohle der innern Löthrohrflamme aus. *)

Erhitze die Substanz vor dem Löthrohr im Oehr des Platinadrahtes mit einer Boraxperle.

Erhitze die Substanz auf Kohle durch die Löth- rohrflamme und dann befeuchte sie mit einer Lö- sung von salpetersaurem Kobaltoxydul. Erhitze sie abermals stark in der äusseren Flamme.

Oxyde und Verbindungen der Oxyde, welche reducirt werden können.

Oxyd des Charakter des Metalles.
 Wismuth . Spröde.
 Antimon . { Spröde; verflüchtigt sich in weissen Dämpfen und giebt einen Beschlag.
 Silber . . Hämmerbar; sehr weiss.
 Zinn . . . Hämmerbar.
 Blei . . . Sehr dehnbar.
 Kupfer . . { Wohlbekannte Metallfarben.
 Gold . . .
 Nickel . . { Diese drei sind magnetisch und kön-
 Kobalt . . { nen daher von den übrigen unter-
 Eisen . . { schieden werden.

Substanzen, welche gefärbte Perlen geben. In der äusseren Flamme:

Kupfer . { blau.
 Kobalt . {
 Nickel . . röthlich.
 Eisen . . gelb.
 Mangan . amethystfarben.
 Chrom . . grün.

In der inneren Flamme:

Kupfer . roth.
 Kobalt . blau.
 Nickel . grau.
 Eisen . grün.
 Mangan . farblos.
 Chrom . grün.

Substanzen, welche, auf diese Weise behandelt, ge- färbte Massen geben.

Zinkoxyd grün.
 Thonerde
 Kieselsäure { blau.
 Phosphorsaure Salze {
 Talkerde fleischroth.
 Zinnoxid eine bläulich-grüne Farbe.

Um die reducirtten Metalle zu entdecken, entferne die geschmolzene Masse von der Kohle und reibe sie in einem kleinen Mörser mit Wasser; lasse sie eine Minute stehen und dann schütte das Wasser ab und die darin vertheilte Masse; wiederhole diese Procedur, bis das Metall auf dem Boden des Mörsers zurückbleibt und vollkommen frei von Kohle ist. Ist es spröde, so wird es in dem Zustande sehr kleiner Flittern erscheinen; ist es hämmerbar, so wird es an dem Mörser oder Pistill anhaften, oder wenigstens ein Theil davon, während der Rest in grösseren Flittern vorhan- den sein kann.

*) Wenn die Farbe im Geringsten durch Schwefelammonium nicht verändert wird, so braucht dieser Versuch nicht ausgeführt zu werden, da alle verschie- denen Verbindungen der aufgezählten Metalle abwesend sein müssen.

... der ...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

...
...
...

Wenn der Schüler die verschiedenen Vorversuche ausgeführt hat, so wird er in den Stand gesetzt sein, die Substanz in eine der drei folgenden Abtheilungen zu bringen.

- a) Der der Prüfung unterworfenen feste Körper ist weder ein reines Metall noch eine Legirung, aber frei von organischen Stoffen.
- b) Die feste Substanz ist weder ein reines Metall noch eine Legirung, enthält aber organische Stoffe.
- c) Der der Prüfung unterworfenen feste Körper ist entweder ein reines Metall oder eine Metalllegirung.

Jeder dieser erwähnten drei Fälle wird unter ihren bezüglichen Rubriken besonders in Betrachtung gezogen.

Die der Prüfung unterworfenen feste Substanz ist weder ein reines Metall noch eine Legirung und ist frei von organischen Stoffen.

Ehe ein fester Körper mit Reagentien behandelt werden kann, muss er aufgelöst werden. Zu dem Ende unterwirft man ihn der Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten, und die eine, in welcher er sich auflöst, wird sein Lösungsmittel genannt. Die bei der qualitativen Analyse angewandten Lösungsmittel sind Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Salpeter-Salzsäure. Wasser ist vorzuziehen, wenn es angewandt werden kann.

Der Schüler muss sich in Acht nehmen, nicht zu viel vom Lösungsmittel zuzusetzen, besonders wenn dies eine Säure ist. Um dieses zu vermeiden, setze man zur Zeit nur kleine Portionen hinzu und wende nach jedem Zusatz Hitze an. Die Substanz muss, ehe sie der Einwirkung des Lösungsmittels ausgesetzt, zu einem sehr feinen Pulver gerieben werden und man darf nur etwa 15 oder 20 Gran davon zur Analyse verwenden. Jedoch muss man niemals die ganze Substanz nehmen, sondern sich immer einen Theil für unvorhergesehene Fälle oder bestätigende Versuche aufbewahren.

I. Die pulverisirte Substanz wird in der zehnfachen Menge Wassers gekocht. Es löst sich Alles auf; mache die unter dem Artikel: „Flüssigkeiten“ beschriebenen Vorversuche und dann schreite mit der eigentlichen Analyse vorwärts. Ein Theil bleibt ungelöst; filtrire einige Tropfen der Flüssigkeit und verdunste sie auf Platinblech zur Trockene. Wenn ein bedeutender Rückstand bei der Verdunstung zurückbleibt, so muss die ganze Lösung filtrirt und der Analyse unterworfen werden. Der unlösliche Rückstand muss, nachdem er mit Wasser gut ausgewaschen worden, nach II geprüft werden. Bleibt kein Rückstand beim Verdunsten der wässerigen Lösung oder jedenfalls ein sehr geringer, so kann das übrige Wasser abgegossen und ausser Acht gelassen werden, und die unlösliche Substanz ist nach II zu behandeln.

II. Die Substanz, welche theilweise oder gänzlich unlöslich in Wasser war, wird in concentrirter Chlorwasserstoffsäure*) gekocht. Es löst sich Alles auf; verdünne die Lösung mit wenig Wasser und dann beginne mit der Analyse. Ein Theil bleibt ungelöst; man überzeuge sich, ob irgend etwas aufgelöst werde, durch Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockene auf Platinblech. Sollte dies der Fall sein, so setze das Fläschchen mit seinem Inhalt zur Seite und fahre mit dem nächsten Versuche fort.

III. Eine frische Portion der ursprünglichen Substanz wird in concentrirter Salpetersäure gekocht. Die Substanz löst sich auf**); entferne durch Verdunsten von der freien

*) Wenn Chlorwasserstoffsäure ein Aufbrausen verursacht, so muss man auf Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure prüfen, wie unter den allgemeinen Eigenschaften der Säuren angegeben ist.

**) Löst sich die Substanz unter Abscheidung einer hellgelb gefärbten Masse von Schwefel auf, so weist dieses die Gegenwart einer Schwefelverbindung nach. Wird Salpetersäure als Lösungsmittel angewandt, so muss man so viel als möglich von der freien Säure durch Verdunsten entfernen, bevor man Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung streichen lässt, da die eine bei Gegenwart der andern eine gegenseitige Zersetzung hervor-

Säure so viel als möglich; verdünne die concentrirte Lösung mit Wasser und dann fahre mit der Analyse fort. Sie löst sich nicht auf; lasse absetzen; giesse die Hälfte der Säure ab, setze eine gleiche Menge Chlorwasserstoffsäure hinzu und koche abermals. Wenn noch ein Theil ungelöst bleibt, so gebrauche eine starke Chlorwasserstoffsäure-Mischung; filtrire und prüfe, ob irgend etwas in die Lösung übergegangen ist. Der in Säuren unlösliche Rückstand muss, nachdem er gut ausgewaschen worden, nach IV behandelt werden.

IV. Die gewöhnlich vorkommenden Substanzen, welche in Wasser und Säuren unlöslich sind, sind die schwefelsauren Salze des Baryt, Strontian, Kalk und Blei, Thonerde, Eisenoxyd und ihre phosphorsauren Salze, die Chlorverbindungen von Silber und Blei, Fluorcalcium, Silicate, Kieselerde und Schwefel.

Ein kleiner Theil des in Wasser und Säuren unlöslichen Rückstandes wird auf der einen Ecke des Platinableches erhitzt.

Wird schweflige Säure unter der Verflüchtigung der ganzen Substanz ausgetrieben, so kann nur Schwefel vorhanden sein. Sind andere Substanzen gegenwärtig, so setze zu einem andern kleinen Theil einen Tropfen Schwefelammonium. Bleibt die Farbe weiss, so sind Silber, Blei und wahrscheinlich Eisen abwesend.

Eine kleine Quantität des trockenen Rückstandes wird in feingepulvertem Zustande mit dem Vierfachen kohlenauren Natrons und Kalis gemischt. Die gemischte Masse wird in einen Platinatiegel*) gebracht und ungefähr eine halbe Stunde

ruft, indem diese von einer Abscheidung einer bedeutenden Menge Schwefel begleitet wird.

*) Die Verbindungen der leicht reducirbaren Metalle so wie des Silbers, Bleis etc. dürfen nicht in Platinagefässen geschmolzen werden, da sie mit Platina Legirungen bilden, wodurch das Platinagefäss sehr verletzt oder gar gänzlich zerstört wird; man muss daher in solchen Fällen Porzellantiegel anwenden.

über einer Berzelius'schen Spirituslampe erhitzt, oder was noch besser ist, der Platinatiegel wird in einen hessischen Tiegel gebracht, welcher ein wenig kohlensaure Talkerde enthält, um zu verhindern, dass das Platin mit dem hessischen Tiegel in Berührung kommt und in einem Schmelzofen eben so lange einer völligen Rothglühhitze ausgesetzt. Beim Erkalten wird die Masse mit Wasser gekocht und filtrirt. Das Filtrat muss auf Säuren und Thonerde, der Rückstand auf Basen geprüft werden.

Prüfung des Filtrats. Zu einem Theile des Filtrats setze Chlorwasserstoffsäure, bis die Lösung entschieden sauer reagirt, verdunste zur Trockene und glühe, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Zu der getrockneten Masse setze verdünnte Chlorwasserstoffsäure und koche; bleibt ein Rückstand, so ist Kieselsäure vorhanden. Zu dem Filtrat von der Kieselsäure setze Ammoniak im Ueberschuss und erwärme die Lösung; bildet sich ein Niederschlag, so muss er entweder von Thonerde oder ihrem phosphorsauren Salze herrühren. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlages prüfe ihn, ob er in Essigsäure löslich ist. In dem Filtrat von dem Thonerde-Niederschlage oder in der Lösung, welche keinen Niederschlag gab, prüfe auf Phosphorsäure durch Zusatz von Chlorammonium und schwefelsaurer Talkerde. Eine andere Portion des ursprünglichen Filtrats säure dann mit Chlorwasserstoffsäure an und prüfe auf Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorbarium. Ein anderer Theil muss mit Salpetersäure angesäuert und durch salpetersaures Silberoxyd auf Chlor geprüft werden. Um Fluor zu entdecken, muss ein Theil der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure in der unter dem Artikel „Fluorwasserstoffsäure“ beschriebenen Weise behandelt werden.

Prüfung des Rückstandes. Nachdem man alle in Wasser löslichen Substanzen durch wiederholtes Waschen entfernt hat, löse den Rückstand, wenn Blei und Silber nicht vorhanden sind, in Chlorwasserstoffsäure auf und fahre mit

der Analyse auf gewöhnlichem Wege fort. Löst sich der Rückstand nicht vollständig in der Säure auf und die beiden eben genannten Metalle sind abwesend, so beweist dieses, dass ein Theil der Substanz nicht zersetzt worden war. Wenn dieses der Fall ist, so filtrire ab und prüfe das Filtrat.

Sind fixe Alkalien in dem unlöslichen Rückstande zu suchen, so muss eine andere Portion als feines Pulver mit ungefähr der vierfachen Menge kohlensauren Baryts gemischt und in einem Platinatiegel auf bereits beschriebene Weise geschmolzen werden. Beim Erkalten wird die geschmolzene Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt und filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockene verdunstet und gegläht; der trockene Rückstand muss mit Wasser behandelt und filtrirt werden. Das Filtrat, nachdem es von Eisen, Thonerde, Baryt, Kalk und Talkerde befreit worden, muss zur Trockene verdunstet werden, um die Ammoniaksalze auszutreiben, welche bei ihrer Fällung angewandt worden sind; bleibt ein Rückstand, so muss er auf Kali und Natron geprüft werden.

Die der Prüfung unterworfenene feste Substanz ist weder ein reines Metall noch eine Legirung, aber enthält organische Stoffe.

Die Gegenwart der fixen organischen Materien*) tritt der Entdeckung mancher Substanzen entgegen. So werden bei Gegenwart der Weinsäure, welche eine fixe, organische Säure ist, die Oxyde der Thonerde, des Chroms und Eisens und manche andere Metalle durch die Alkalien gefällt. Wenn also eine unorganische Analyse mit einer organische Stoffe enthaltenden Substanz vorgenommen werden soll, so muss die letztere gewöhnlich vor der Prüfung zerstört werden. In den meisten Fällen kann dieses durch einfaches Glühen der Substanz in einem Porzellan- oder Platinatiegel ausgeführt werden, bis alle organischen Stoffe zerstört worden sind und

*) Organische Substanzen werden fixe genannt, wenn sie nicht ohne Zersetzung destillirt oder verflüchtigt werden können.

sich dann der Rückstand in Wasser oder Säuren löst. Die Lösung muss dann auf gewöhnlichem Wege geprüft werden. Eine besondere Prüfung muss immer auf die Salze von Ammoniak, Quecksilber, Arsen und Antimon mit einer unzersetzten Portion vorgenommen werden, da diese Substanzen durch die zur Zerstörung der organischen Stoffe angewandte Hitze sich gänzlich verflüchtigen könnten. Zuweilen ist man genöthigt, seine Zuflucht zu folgender Methode zu nehmen, um die organischen Stoffe zu zerstören, besonders bei solchen Lösungen, welche auf Gifte geprüft werden müssen. Die feste Substanz oder Lösung wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, welcher man chlorsaures Kali in Pulverform nach und nach zusetzt, bis die Mischung vollkommen flüssig wird; die Lösung wird dann erhitzt, bis alles freie Chlor entwickelt ist; worauf mit Wasser verdünnt und filtrirt wird. Das Filtrat muss auf regelrechtem Wege geprüft werden. Den Rückstand muss man auf Chlorsilber prüfen.

Die der Prüfung unterworfenene Substanz ist entweder ein reines Metall oder eine Metalllegirung.

Salpetersäure verhält sich gegen Metalle auf folgende Weise. Gold und Platin werden weder aufgelöst noch im geringsten Grade dadurch verändert. Zinn und Antimon werden durch Salpetersäure in Oxyde verwandelt, welche sich in einem Ueberschuss der Säure nicht auflösen oder damit verbinden. Die andern Metalle werden oxydirt und dadurch in lösliche, salpetersaure Salze verwandelt. Wegen des verschiedenen Verhaltens, welches Salpetersäure gegen die Metalle zeigt, wird sie daher gewöhnlich als Lösungsmittel von Metalllegirungen gebraucht. Dem der Prüfung unterworfenen Metall oder Metalllegirung, welche sich in einer kleinen Flasche befindet, wird concentrirte Salpetersäure zugesetzt und Hitze angewendet. Es wird dann einer der drei folgenden Fälle vorkommen:

- 1) Es tritt vollständige Lösung ein.
- 2) Eine weisse, unlösliche Substanz scheidet sich ab.

3) Es bleibt ein metallischer Rückstand.

Jeder dieser drei Fälle werde besonders genau erwogen.

1) Wenn vollständige Lösung erfolgt, so muss Gold, Platin, Zinn und Antimon abwesend sein. Nach der Entfernung des grösseren Theiles der freien Säure durch Verdunstung verdünne die Lösung mit Wasser*) und setze die Analyse auf angemessenem Wege fort. Quecksilber, wenn es vorhanden, wird im oxydirten Zustande gefunden.

2) Wenn sich eine weisse, unlösliche Substanz abscheidet, so werden Zinn und Antimon angezeigt. Nach Entfernung des grösseren Theils der freien Säure durch Verdunstung verdünne die Lösung mit Wasser, filtrire und verfahre mit dem Filtrat auf gewöhnlichem Wege. Nachdem der Niederschlag gut mit Wasser ausgewaschen worden, wird er mit einer heissen concentrirten Lösung von Weinsäure behandelt. Löst sie Alles auf, so ist Zinn nicht vorhanden. Die Gegenwart des Antimon wird durch Schwefelwasserstoffsäure bestätigt, indem sie in der weinsauren Lösung, welcher Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden war, einen orangefarbenen Niederschlag hervorbringt. Wenn das Ganze der unlöslichen Substanz sich in Weinsäure nicht auflöst, so wird die Lösung filtrirt. Das Filtrat wird nach der eben angeführten Methode auf Antimon geprüft. Nachdem der Rückstand gut ausgewaschen worden, wird er mit kohlensaurem Natron und Cyankalium gemischt und auf der Kohle der innern Löthrohrflamme ausgesetzt. Ist Zinn gegenwärtig, so erhält man dehnbare Metallkörner.

3) Wenn ein metallischer Rückstand bleibt, so beweist dieser Gold und Platin. Nach der Entfernung des grösseren Theils der freien Säure durch Verdunstung verdünne die Lösung mit Wasser, filtrire und prüfe das Filtrat auf gewöhnlichem Wege. Der metallische Rückstand wird in Königs-

*) Wird die Lösung auf Zusatz von Wasser trübe, so zeigt dieses Wismuth an.

wasser aufgelöst. Ein Theil der Lösung wird auf Gold vermittelst schwefelsauren Eisenoxyduls geprüft. Der andere Theil wird auf Platina mit Chlorkalium geprüft.

Anordnung der Resultate der Analyse.

Der Schüler muss während des Cursus seiner analytischen Studien die Resultate einer jeden Analyse unverändert in einer systematischen und tabellarischen Weise in sein Notizbuch schreiben. Ein Beispiel mag diese Methode versinnlichen.

Vorprüfung eines festen Körpers.

1) Er ist eine farblose krystallinische Substanz; wahrscheinlich ein Salz.

2) Allein auf Kohle erhitzt, verpufft er, indem eine weisse, ungeschmolzene Masse zurückbleibt, welche leuchtet und der Flamme eine carmoisinrothe Farbe ertheilt; wahrscheinlich Strontian.

3) Löslich in Wasser; die Lösung reagirt auf Reagenspapier neutral.

Die Vorversuche zeigen also die Gegenwart von salpetersaurem Strontian an.

Prüfung auf Säuren.

Die folgenden Säuren, nämlich CO_2 , HS , AsO_3 , AsO_5 und CrO_3 waren bei der Prüfung auf Basen als abwesend erwiesen.

Die übrigen Säuren, welche mit einem Barytsalze Niederschläge geben, konnten nicht gegenwärtig sein, da sie ebenfalls mit Strontian unlösliche Salze bilden.

Zu einer Portion der ursprünglichen Lösung AgO , NO_5 zugesetzt, kein Niederschlag; Cl , Cy , Br und J abwesend.

Zu einer andern Portion HO , SO_3 und Kupferdrehspähne gesetzt, wurden salpetrigsaure Dämpfe entwickelt, wodurch sich die Gegenwart von Salpetersäure zeigte.

Die Prüfung auf Chlorsäure gab ein verneinendes Resultat.

Eigentliche Prüfung.

Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure entsteht kein Aufbrausen; Abwesenheit von CO_2 und HS .

HCl.	HS.	Gekocht, um HS auszutreiben; einige Tropfen HO , NO_5 zugesetzt; abermals gekocht, endlich NH_4Cl und NH_4O zugesetzt.	NH_4S .	NH_4O , CO_2 .	Das Filtrat in zwei Portionen getheilt.	
Kein Niederschlag.	Kein Niederschlag.		Kein Niederschlag.	Ein weisser Niederschlag.	Der einen Portion 3N H_4O , AsO_5 zugesetzt.	Die andere Portion zur Trockene verdunstet, um Ammoniaksalze auszutreiben.
Abwesend:	Abwesend:		Abwesend:	Kann gegenwärtig sein.	Kein Niederschlag.	Kein Rückstand.
AgO ,	HgO ,		MnO .	BaO , CO_2 , SrO , CO_2 , CaO ,	Abwesend:	Abwesend:
Hg_2O ,	PbO ,		ZnO .	CO_2 .	MgO .	NaO , KO .
und wahrscheinlich	BiO_3 ,	Kein Niederschlag.	NiO .	Aufgelöst in $\text{HO}\bar{\text{A}}$; in zwei Portionen getheilt.		
PbO .	CdO ,	Abwesend:	CoO .			
	CuO ,	Fe_2O_3 , Al_2O_3 und		Der einen Portion CaO , SO_3 zugesetzt.	Der SrO aus d. andern Portion durch HO , SO_3 niedergeschlagen.	Eine Portion der ursprünglichen Lösung mit NaO , HO gekocht.
	und	Cr_2O_3 .		Ein nach einiger Zeit entstehender Niederschlag. Gegenwart von SrO , Abwesenheit von BaO .	Zur filtrirten Flüssigkeit NH_4O und HO , $\bar{\text{O}}$ gesetzt.	Es entwickelt sich kein Ammoniak; Abwesenheit von Ammoniaksalzen.
	AsO_5 ,	Da die Substanz in Wasser löslich ist, können die phosphorsauren und oxalsauren Salze der alkalischen Erden nicht gegenwärtig sein.			Kein Niederschlag.	
	SnO ,				Abwesend:	
	SnO_2 ,				CaO .	
	SbO_3 ,					
	PtO_2 ,					
	AuO_3					

ROBERT GALLOWAY'S
VORSCHULE
DER
QUALITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE
FÜR DEN ERSTEN UNTERRICHT
AUF SCHULEN UND UNIVERSITÄTEN
SOWIE INSBESONDERE ZUM PRIVATGEBRAUCHE.

DEUTSCH
MIT ZUSÄTZEN UND ANMERKUNGEN

VON
DR. TH. GERDING.

MIT IX TAFELN.

LEIPZIG 1853.
VERLAG DER RENGERSCHEN BUCHHANDLUNG.

Chemische Analyse

Zettler

Galloway, Robert

Robert Galloway's Vorschule der qualitativen chemischen Analyse für den ersten Unterricht auf Schulen und Universitäten, sowie insbesondere zum Privatgebrauche

Leipzig 1853

Chem. 104 q

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072621-0